

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009141448 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1992-268886/199232

XRAM Acc No: C92-119945

XRPX Acc No: N92-205654

Silicon oxide film formation - comprises deposition of silanol, a polymer thereof or siloxane polymer on a substrate and removing organic gp. by plasma treatment

Patent Assignee: FUJITSU LTD (FUIT ); FUJITSU VLSI LTD (FUIV ); FUJITSU VLSI KK (FUIV )

Inventor: FURUMURA Y; HATANAKA M; TSUKUNE A

Number of Countries: 006 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
✓ WO 9212535	A1	19920723	WO 91JP1739	A	19911219	199232 B
EP 519079	A1	19921223	WO 91JP1739	A	19911219	199252
			EP 92901439	A	19911219	
JP 4501476	X	19930114	WO 91JP1739	A	19911219	199307
			JP 92501476	A	19911219	
US 5314724	A	19940524	WO 91JP1739	A	19911219	199420
			US 92923882	A	19920827	
EP 519079	A4	19931027	EP 92901439	A	19920000	199528
EP 519079	B1	19990303	WO 91JP1739	A	19911219	199913
			EP 92901439	A	19911219	
KR 9608508	B1	19960626	WO 91JP1739	A	19911219	199920
			KR 92702154	A	19920907	
DE 69130947	E	19990408	DE 630947	A	19911219	199920
			WO 91JP1739	A	19911219	
			EP 92901439	A	19911219	

Priority Applications (No Type Date): JP 9162133 A 19910326; JP 91734 A 19910108

Cited Patents: JP 1307247; JP 2078225; JP 2262336; JP 54094878; 2.Jnl.Ref

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

WO 9212535	A1	J	91 H01L-021/312	
------------	----	---	-----------------	--

Designated States (National): JP KR US

Designated States (Regional): FR GB

EP 519079	A1	E	56 H01L-021/312	Based on patent WO 9212535
-----------	----	---	-----------------	----------------------------

Designated States (Regional): DE FR GB

JP 4501476	X		H01L-021/312	Based on patent WO 9212535
------------	---	--	--------------	----------------------------

US 5314724	A		48 B05D-003/06	Based on patent WO 9212535
------------	---	--	----------------	----------------------------

EP 519079	B1	E	H01L-021/312	Based on patent WO 9212535
-----------	----	---	--------------	----------------------------

Designated States (Regional): DE FR GB

DE 69130947	E		H01L-021/312	Based on patent EP 519079
-------------	---	--	--------------	---------------------------

Based on patent WO 9212535

EP 519079	A4		H01L-021/312	
-----------	----	--	--------------	--

KR 9608508	B1		H01L-021/312	
------------	----	--	--------------	--

**Abstract (Basic): WO 9212535 A**

A silicon oxide film is formed by the following processes: (i) a thin film of a silanol, a polymer thereof or a siloxane polymer containing an organic group, is deposited on a substrate by exciting a gas containing an organosilane or organo siloxane gas and a gas containing H and OH. The excited gases in the chamber react in the gas phase or on the substrate and the reaction products, such as silanol, etc. are deposited on the substrate. (ii) The organic group is removed from the thin film by plasma treatment (heat treatment).

The organic silane or organic siloxane gas can be tetraethoxysilane, tetramethoxysilane, tetramethylsilane, tetramethyl-cyclotetrasiloxane, octamethylcyclotetrasiloxane, hexamethyldisiloxane or substitutes of these. The gas containing H or OH is water vapour or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The thin film contains 90 wt.% or less (pref. 20-60 wt.%, best 30 wt.%) of organic groups before heat treatment. The excitation of the gas is carried out by a pulse. The deposition process is carried out at -50-450 deg.C. The heat treatment is carried out at 250-850 deg.C. The deposition process is pref. carried out at 250 deg.C and the heat treatment at 250-450 deg.C. USE/ADVANTAGE - The process furnishes a reliable good insulation film. The film is as flat as that produced by the SOG (spin-on-glass) method. The thickness of the film can be controlled in the forming process and film characteristics such as plasmability etc. are excellent. The film is especially useful as an interlayer insulation film for semiconductors. In an example an SiO<sub>2</sub> film was formed on an SI wafer by using an anode couple type plasma CVD. Gases were excited by RF (13.56 MHz, 100 W). Vapours of tetraethoxysilane and H<sub>2</sub>O were introduced using N<sub>2</sub> carrier gas.

Dwg.1/31

Title Terms: SILICON; OXIDE; FILM; FORMATION; COMPRISE; DEPOSIT; SILANOL; POLYMER; SILOXANE; POLYMER; SUBSTRATE; REMOVE; ORGANIC; GROUP; PLASMA; TREAT

Derwent Class: A85; E11; L03; U11

International Patent Class (Main): B05D-003/06; H01L-021/312

International Patent Class (Additional): C23C-016/56; H01L-021/316;

H01L-021/768; H01L-021/90

File Segment: CPI; EPI

日本国特許庁

特許協力条約に基づいて国際公開された日本語特許出願

出願番号 特願 平 4 - 501476

(平成 5 年 1 月 14 日 発行)

Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号

H 01 L 21/312  
21/316  
21/50

部門(区分) 7(2)  
審 査 請 求 有  
予 備 審 査 請 求 未 請 求

A1		(11) 国際公開番号 WO 92/12535
		(43) 国際公開日 1992年7月23日(23. 07. 1992)
(21) 国際出願番号 PCT/JP91/01739 (22) 国際出願日 1991年12月19日(19. 12. 91)		(81) 指定国 DE(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), JP, KR, US.
(30) 優先権データ 特願平3/734 1991年1月8日(08. 01. 91) JP 特願平3/62133 1991年3月26日(26. 03. 91) JP		添付公開書類 国際調査報告書
(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 富士通株式会社(FUJITSU LIMITED){JP/JP} 〒211 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 Kanagawa, (JP) 富士通ヴエエルエヌアイ株式会社 (FUJITSU VLSI LIMITED){JP/JP} 〒487 愛知県春日井市高蔵寺町二丁目1844番2 Aichi, (JP)		
(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 筑後敦弘(TSUKUNE, Atsuhiko){JP/JP} 古村雄二(FURUMURA, Yuji){JP/JP} 島中正徳(HATANAKA, Masanobu){JP/JP} 〒211 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内 Kanagawa, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 青木 朗, 外(AOKI, Akira et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 鈴木虎ノ門ビル 青木特許法律事務所 Tokyo, (JP)		

(54) Title: PROCESS FOR FORMING SILICON OXIDE FILM

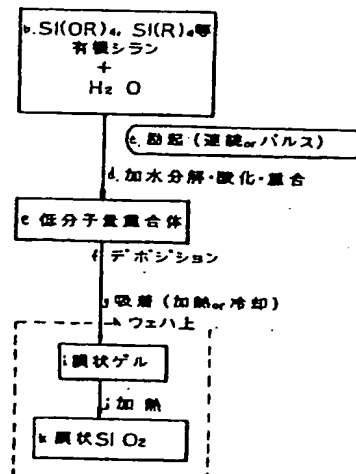
(54) 発明の名称 シリコン酸化膜の形成方法

- a ... this invention
- b ...  $\text{Si(OR)}_4$ ,  $\text{Si(R)}_4$ , etc., organosilane
- c ... excitation (continuous or pulse-mode)
- d ... hydrolysis, oxidation, polymerization
- e ... low-molecular-weight polymer
- f ... deposition
- g ... adsorption (heating or cooling)
- h ... on a wafer
- i ... filmy gel
- j ... heating
- k ... filmy  $\text{SiO}_2$

(57) Abstract

A process for forming a silicon oxide film comprising the step of depositing a thin film of a silanol, a polymer thereof or a siloxane polymer, each containing an organic group, on a substrate by exciting a gas containing an organosilane or organosiloxane gas and a gas containing H and OH on a substrate in a reaction chamber to cause a reaction in a gas phase or on the substrate and the step of removing the organic group from the thin film by plasma treatment. Preferably the thin film is formed by repeating the depositing step and the removing step in the same chamber and is heat treated at a temperature of 450 °C or below. This process provides a good insulation film having a flatness comparable to that of an SOG film.

A 本 発 明



註 この公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係がありません。

(57) 要約

(2)

反応室内の基板上で、有機シラン又は有機シロキサンガスとH及びOH含有ガスとを含むガスを、励起させて気相中又は基板上で反応させることにより、基板上に有機基を含有するシラノール、シラノール重合体又はシロキサン結合重合体の薄膜を堆積させる工程と、その後、薄膜から有機基を除去してシリコン酸化膜を得る工程とを含むシリコン酸化膜の形成方法。好ましくは、同一反応室内で上記堆積工程とプラズマ処理による有機基除去工程を繰り返しながら成膜し、さらに450℃以下の温度で熱処理する。これによって、SOG膜並みの平坦性を有する良好な絶縁膜が得られる。

シリコン酸化膜の形成方法

(3)

技 術 分 野

本発明はシリコン酸化膜の形成方法に関わり、特に半導体装置の多層配線間のSiO<sub>2</sub>等の層間絶縁膜の形成方法に関する。

背 景 技 術

近年の半導体デバイスでは、微細化の進展及び配線の多層化に伴いアスペクト比が増大し、パターン表面の凹凸がデバイスの信頼性に重大な影響を及ぼすようになっている。

そのため、素子や配線を保護、絶縁する絶縁膜を平坦化させることができる半導体装置の製造方法が要求されている。

Al配線間の層間絶縁膜の平坦化技術としては、従来よりSOC(Spin-On-Glass)法が広く利用されている。しかし問題点も多く、コンフォーマル形状や流動形状を持つ新しいCVD法の開発が盛んに行われている。

SOCには、無機SOCと有機SOCとがある。無機SOCは、膜収縮が大きいため厚膜化が難しく、300nm程度の膜厚を得るためにも多層塗布が必要となる。一方、有機SOCは、厚膜化は可能であるが膜中に残存する有機基がO<sub>2</sub>、プラズマや高温でのO<sub>2</sub>雰囲気中で急激な酸化分解を引き起こす。一般にSOC膜は、他のCVD酸化膜などに比べ吸湿性が非

常大きく、大気中に露されることで水分の吸着源となる。このような水分の吸着による脱ガス、あるいはキエラ不良による膜中からの生成水などの発生は信頼性を低下させる原因となる。このため、SOC膜がスルーホール側壁に露出しないようにエッチバックを併用することがSOCを用いたプロセスでは必要である。

発 明 の 開 示

本発明の目的は、所望の厚さで信頼性の高い平坦化された絶縁膜の形成方法を提供する。

本発明によれば、上記目的を達成するために、反応室内の基板上で、有機シラン又は有機シロキサンガスとH及びOH含有ガスとを含むガスを、助起させて気相中又は基板上で反応させることにより、基板上に有機基を含有するシラノール、シラノール重合体又はシロキサン結合重合体の薄膜を堆積させる工程と、その後、薄膜から有機基を除去してシリコン酸化膜を得る工程を有するシリコン酸化膜の形成方法が提供される。

好ましい態様によれば、有機基除去をプラズマ処理で行ない、特に同一反応室内で堆積工程とプラズマ処理工程とを交互に繰り返して行って、基板上に所望の膜厚を持つシリコン酸化膜を得る。

また、前記助起はパルス的に行なうことが好ましく、その際有機シラン又は有機シロキサンガス又はその反応生成物が基板に到達するとき未だ有機基を含むことができる程度に短

を示す概略図である。

図9A-9Dは圧力依存で見たシリコン酸化物薄膜の堆積形状を示す図である。

図10は圧力10Torrで低温(-30℃)にした場合のシリコン酸化物薄膜の堆積形状を示す図である。

図11は流量比依存とパルス依存におけるシリコン酸化物薄膜の状態を説明する図である。

図12はTEOS流量に対するシリコン酸化物薄膜の成長レートを示す図である。

図13は本発明の第2の実施例に則したプラズマCVD装置を示す概略図である。

図14A-14Bは本発明の第2の実施例に則したプラズマCVD装置を用いて堆積した場合のシリコン酸化物薄膜の堆積形状を示す図である。

図15A-15Bは本発明の第3の実施例に則した堆積後N<sub>2</sub>ガス雰囲気中でアニール処理した場合のシリコン酸化物薄膜を説明する図である。

図16A-16Bは本発明に適用できるマイクロ波助起を用いる場合のCVD装置を示す概略図である。

図17A-17Bは本発明の第5の実施例の成膜とプラズマ処理を繰り返す場合のシリコン酸化物薄膜を説明する図である。

図18A-18Fは第5の実施例の成膜により得られるシリコン酸化物薄膜の顕微鏡写真とそのモデル図である。

図19は第6の実施例の成膜における基板温度及びパルス

い助起時間にするとよい。

1つの好ましい実施態様では、前記堆積を平行平板型プラズマCVD装置で行い、圧力が5-15Torr、温度が室温以上250℃まで、電極間距離が5-25mm、ガス流量が100-18000cc/min、放電電力が100-500W、かつ放電オン時間が $D \leq \frac{300}{P} \{ 14.0 - (14.0 / 31.0) \}$

T) (式中、Dは、ガスがプラズマ領域に導入されてから基板に到達するまでの時間を100として放電オン時間の長さを%で表したもので100%が上限であり、PはRFパワー、Tは基板温度である)を満たす時間とする。

図面の簡単な説明

図1A-1Cは従来例の一例の製造方法を説明する図である。

図2A-2Bは従来例の課題を説明する図である。

図3A-3Bは従来例の課題を説明する図である。

図4A-4Fは従来例の他の一例の製造方法を説明する図である。

図5A-5Bは本発明の原理説明図である。

図6A-6Bは本発明を説明するためのTEOSとH<sub>2</sub>Oの反応生成物を示す図である。

図7は本発明を説明するための重合体の蒸気圧と吸着分子数に対する分子量分布を示す図である。

図8は本発明の第1の実施例に則したプラズマCVD装置

動起デューティーと膜の平坦化との関係を示す図である。

図20は第6の実施例で得た膜の熱分析結果を示す図である。  
(4)

図21は第6の実施例で得た膜の分子量分布を示す図である。

図22A-22Bはプラズマ処理なしで成膜した膜の熱収縮率とエッチング速度を示す図である。

図23A-23Bは第7の実施例で堆積後プラズマ処理するプロセスの工程図とこれによって得た膜のエッチング速度を示す図である。

図24は堆積後、H<sub>2</sub>Oプラズマ処理後、及び熱処理後の膜の赤外吸収データを示す図である。

図25は第7の実施例で堆積とH<sub>2</sub>Oプラズマ処理を繰り返しながらシリコン酸化物薄膜を成膜するプロセスを示す工程図である。

図26は図25の繰り返し法で得たシリコン酸化物膜の断面顕微鏡写真である。

図27は本発明に適用できる平行平板型のRF放電を利用する成膜装置を示す概略図である。

図28は本発明に適用できる $\mu$ 波ダウンフロー型のプラズマを利用する成膜装置を示す概略図である。

図29は本発明に適用できる成膜（枚葉処理）装置とアニール処理（パッチ処理）装置を示す概略図である。

図30A-30Bは本発明に適用できる成膜方法における高周波電力と低周波電力の印加方法を説明する図である。

膜84bを形成し、例えばCVD法によりSOG膜84b上にSiO<sub>2</sub>を堆積してSiO<sub>2</sub>膜84cを形成した後、SiO<sub>2</sub>膜84c上に開口部86を有するレジストパターン85を形成する。

次に、図1Bに示すように、レジストパターン85をマスクとして層間絶縁膜84をエッチングして配線層83が露出されたコンタクトホール87を形成する。

そして、例えばスパッタ法によりコンタクトホール87を介して配線層88とコンタクトを取るようにAlを堆積して配線層88を形成することにより、図1cに示すような配線構造を得ることができる。

しかしながら、上記した従来の半導体装置の製造方法ではSOG法により形成するシリカガラス膜の材料として無機系SOG剤（キュア後膜中にCH<sub>3</sub>、基等有機基を含まないもの）を用いた場合に膜厚を厚くすると、SOG膜84bにクラックが発生し易いため厚膜化（特に300nm以上でクラックが発生し易い）することができず十分な平坦化を実現できない。

一方、有機系SOG材（キュア後膜中にCH<sub>3</sub>、基等有機基を含むもの）では、膜厚化が可能（500～5000nm程度の形成も可能）であるが、SOG膜84b中にCH<sub>3</sub>、基等有機基が存在するため、図2A及び2Bに示すように、その後の工程でO<sub>2</sub>プラズマや高温で酸素雰囲気中に晒されると膜中の有機基が酸化分解し、急激に膜が収縮するためSOG膜84bにクラックやハガレ89が発生したり、吸湿性が異常に増加するという問題がある。

図31は本発明に適用できる図30Bに示す印加方法における合成ボックスを示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明を具体的に説明する前に、参考のために、従来技術について図面を用いてより詳しく説明を加える。

図1A-1Cは従来の半導体装置の製造方法の一例を説明する図である。図1A-1Cにおいて、81はSi等からなる基板、82はSiO<sub>2</sub>等からなる絶縁膜、83はAl等からなる配線層、84aはSiO<sub>2</sub>膜、84bはSOG膜、84cはSiO<sub>2</sub>膜、84はSiO<sub>2</sub>膜84a、SOG膜84b及びSiO<sub>2</sub>膜84cからなる層間絶縁膜、85はレジストパターン、86はレジストパターン85に形成された開口部、87はレジストパターン85に形成されたスルーホールとなるコンタクトホール、88はAl等からなる配線層である。

次に、その製造方法について説明する。

まず、図1Aに示すように、例えばCVD法により基板81上にSiO<sub>2</sub>を堆積して絶縁膜82を形成し、例えばスパッタ法により絶縁膜82上にAlを堆積してAl膜を形成し、例えばRIEによりAl膜をパターニングして配線層83を形成した後、例えばCVD法により配線層83を覆うようにSiO<sub>2</sub>膜84aを形成する。この時、SiO<sub>2</sub>膜84a表面に段差が生じる。次いで、SiO<sub>2</sub>膜84a上にスピンド塗布法により表面が平坦になるようにSOGを塗布してSOG

また、有機系SOG材を用いる場合には、図3A及び3Bに示すように、SOG膜84b中から脱ガスが発生してコンタクト不良90が生じることもあった。

このため、有機系SOG材を用いる場合は図4A-4Fに示すように、SOG膜84bをエッチバックし、コンタクトホール87（スルーホール）形成後にSOG膜84bがコンタクトホール87側壁に露出しないようにしている。

しかしながら、この有機系SOG材を用いる場合には、エッチバックという工程数が増えるとともに、エッチバック後の平坦度が図4Bに示す $\theta_1 < \theta_2$ の如く塗布形状に対して低下し、エッチングの選択比の問題から良好な平坦性が得られず低下するという問題がある。

次に、上記したSOG法以外の表面平坦化を行う従来の手段としては、TEOSとO<sub>2</sub>を用いた常圧CVD法により、コンフォーマルな形状やリフロー形状のSiO<sub>2</sub>膜やPSG膜等を形成することによって、半導体素子表面の段差を低減する方法が挙げられ一般に知られている。

しかしながら、この場合膜厚が500nm以上では、その後の工程の熱処理等によりクラックが発生し、500nm以下の膜厚ではSOG並みの平坦形状がこの方法のみでは得られないという問題がある。この方法でSOG並みの平坦度を実現するには、1 $\mu$ m以上形成し、エッチバックを行う必要がある（エッチバックという工程増加）。

また、シリコンアルコラート（テトラエトキシシラン）を原料ガスとして、0.05～5%の水蒸気と5～90%の水

素との混合ガスを用いてプラズマCVD法を用いて1段階でSiO<sub>2</sub>膜を形成する方法が提案されている(日本特開平2-285636号)。この方法は、水素プラズマで原料シリコンアルコラートを完全にSiO<sub>2</sub>化することを目的とするものであるが、少量の水素プラズマを混在させてSi(OH)<sub>3</sub>成分を生成せしめて膜成長面でのSiO<sub>2</sub>成分の移動を容易にして膜質を緻密化することを記載している。

しかしながら、この方法はH<sub>2</sub>プラズマCVDにより直接に無機SiO<sub>2</sub>膜を堆積する方法であるため、膜の平坦化は実現されず、膜厚が大きくなるとクラックが発生する問題は解決されていない。

一方、Al配線より下の比較的高温プロセスの許されるポリシリコン配線等の層間絶縁膜においては、従来技術として、SiH<sub>4</sub>とO<sub>2</sub>(あるいはN<sub>2</sub>O)にPH<sub>3</sub>を添加してPSGを得る方法、同様にB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を添加してBSGを得る方法、同様にAsH<sub>3</sub>を添加してAsSGを得る方法、同様にPH<sub>3</sub>とB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を同時に添加してBPSGを得る方法が知られている。この場合、これらを900℃以上の高温でアニール(リフロー)処理をすることによって平坦性を向上させている。

しかしながら、この高温アニール処理によって平坦性を向上させる方法では、900℃以上の高温で行うため、拡散層(特にPch側ソースドレイン)の再分布が発生してしまい、パンチスルー等でトランジスタのソースドレイン耐圧が低下してしまうという問題がある。

理及び熱処理を同時に超込むことが可能であるため、平坦性と良好な膜質を保ちながら膜厚を厚くすることが可能にされる。

SOG法と最も近い態様では、有機基含有シリコン酸化膜を堆積した後、熱処理して有機基を除去してシリコン酸化膜に変換できる。この態様では、SOG法と比べて、膜厚制御が容易であるので薄く形成してベークやキュアができる。有機基が膜中に含有しているため、一度に厚く形成して、熱処理を行うと、膜収縮に伴う大きな応力の発生によってクラックが発生してしまうが、膜厚を薄く制御しながら、形成して熱処理を行うことにより、応力の発生を小さく抑えることができ、この薄膜の形成と熱処理を繰り返すことにより、膜厚を大きくすることができるなどの利点がある。また、成膜と熱処理を同じ真空室内で行うことができ、上述したような繰り返し処理が容易になる。

第2の態様として、最初から基板加熱しながら堆積させることにより、堆積させながら併行してベークあるいはキュアを行なうことができ、しかも基板温度等を調整してベーク又はキュアの程度を制御し平坦化を維持することができる。

第3の態様として、第2の態様を変形して、ガスの動起をパルス的に行なうことにより、より高温での有機基含有シリコン酸化物の堆積が可能にされる。これにより、有機基含有シリコン酸化物の堆積、流動、及びベーク又はキュアをパルス時間のオーグーの短時間の間隔で制御した成膜プロセスが可能である。

図5A-5Bは本発明の原理説明図である。図5Bで本発明によるシリコン酸化物薄膜の形成方法を示しており、比較のために、図5Aで従来技術のSOG法を示している。

図5Aに示す従来のSOG法は、ゾル-ゲル法の1つである化学重合法を利用したもので、シリコンアルコキシド(Si(OR)<sub>4</sub>)等、Oは酸素原子、Rはアルキル基)とH<sub>2</sub>Oをブチルセロソルブやプロピレングリコールモノプロピルエーテル等の溶剤に混合し、加水分解反応及び脱水縮合反応を制御するため、これに適度のHNO<sub>3</sub>やHCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等酸触媒を混合したものである。

一方、本発明では、この酸触媒の代わりとして、有機シラン(又は有機シロキサン)及びH<sub>2</sub>Oを動起させる。動起の方法としては、プラズマ動起(RF放電、μ波放電、低周波放電、直流グロー放電等)、光動起(IR、UV、SOR、レーザー、X線等)、熱動起等を用いることができ、また、これらの動起を時間的にON-OFFさせるパルスの動起も必要に応じて用いることができる。

本発明でも、SOG法同様に、有機基を含有する低分子量重合体からなる膜状ゲルが基板上に堆積されるため、この膜状ゲルは流動性を有し、SOG塗布直後と同様に膜が平坦化されることができ、その後平坦化した膜から不所望な有機基は除去されるが、本発明の方法では動起エネルギー(パワー、パルス周期、デューティー等)、圧力、温度、流量等のパラメータを変更することにより、反応と堆積のプロセスを広範囲に制御することができ、かつこの堆積プロセスにプラズマ処

第4の態様として、ベーク又はキュアをプラズマ処理で行ない、かつ堆積とプラズマ処理を同一反応室で真空を破ることなく交互に繰り返して行なうことにより、平坦でかつ無機化した良質のSiO<sub>2</sub>膜を所望の膜厚まで形成することが可能にされる。従来のCVD法、プラズマCVD法による無機系SiO<sub>2</sub>膜形成では、堆積膜に流動性がないため、平坦化されず、従ってこの態様の有用性はきわめて大きい。

なお、第2-第4の態様では、基板加熱温度との関係で、必要に応じて、その後さらに高温熱処理してより緻密な膜とし、あるいは残存する有機基を除去するようにする。また、この熱処理をリフローに利用することもできる。

本発明の方法で使用する原料ガスは有機シラン又は有機シロキサンとH及びOH含有化合物である。

有機シラン又は有機シロキサンは、基本原子又は基本骨格がSi又はSi-Oからなり、側基がすべて有機基(メタン、エタン等のアルキル基、またメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基、フリール基、など)などである化合物、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラメチルシラン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクトメチルシクロテトラシロキサン、ジアセトキシジターシャリブトキシシランなどであるが、有機基の1部が置換されていてもよい。置換基としてはハロゲン、酸素原子、水酸基、NH<sub>2</sub>(アンモニア)基、NO<sub>2</sub>基などが挙げられる。

有機シラン又は有機シロキサンは、50～5000、より好ましくは100～1000の範囲内の分子量を有し、含まれるシリコン原子の数の50倍以下、より好ましくは(6)0倍以下の炭素原子数を有し、またすべて又は殆どどのSi結合基がアルコキシ基であることが好ましい。

本発明では、シリコン酸化物の薄膜中にリン(P)、ボロン(B)、砒素(As)等の不純物をドーブさせ、PSG、BSG、AsSG、あるいはBPSG等を形成させることができる。Pのソースガスとしては、 $P(OCH_3)_3$ 、 $PO(OCH_3)_3$ 、等リンアルコキシドを同時に添加し、Bのソースガスとしては、 $B(OCH_3)_3$ 、 $B(OC_2H_5)_3$ 、等ボロンアルコキシドを同時に添加し、Asのソースガスとしては、 $As(OCH_3)_3$ 、等砒素アルコキシドを同時に添加させる。反応の基本的な考え方は、TEOSと同様のアルコキシドと全く同じであるため、膜中に効果的に、P、B及びAsをドーブすることができる。

H及びOH含有化合物は動起されてH及びOHラジカルあるいはH及びOHイオンを発生する化合物であるが、H及びOH以外には発生しない化合物が好ましく、従ってH、O、H、O<sub>2</sub>(過酸化水素)が好ましい化合物である。しかし、H及びOH以外のラジカルあるいはイオンが発生することが排除されるわけではない。

本発明では、N(窒素)を含むガス(NH<sub>3</sub>等)を同時に用い、Nを効果的に薄膜中にドーブし、シリコン窒化酸化物の薄膜を形成してもよい。このように薄膜をシリコン窒化酸

化物することにより、シリコン酸化物に比べ薄膜の耐湿性及び透水性を向上させ、信頼性の高い薄膜を得ることができる。

本発明では、O<sub>2</sub>ガス(酸素)ガスを同時に用い、上記したように、低分子量の重合体内や形成した薄膜中に残存する有機基を効果的に酸化分解により除去し、信頼性の高いシリコン酸化物の薄膜を得ることができる。O<sub>2</sub>ガスの導入方法は連続的または間欠的に行えばよく、間欠的に導入すれば分子量制御ができ好ましい。

そのほか、キャリアガスとして不活性ガス(Ne、Ar等)等反応に寄与し難いガスを適当に混合することにより、有機シランガスとH、O等のH及びOH含有化合物ガスとの反応を制御することができ、重合される低分子量の重合体の分子量を制御することができる。これによりウエハ上に平坦性に優れた薄膜を形成することができる。

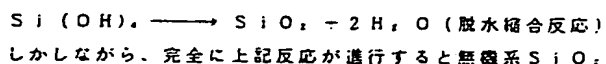
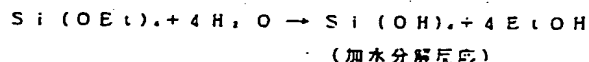
本発明では、有機シラン又は有機シロキサンの流量に対するH、Oガスの流量により、反応により形成される重合体の分子量及びウエハ上に形成されるシリコン酸化物の薄膜の状態が変化する。

有機シラン又は有機シロキサンの流量に対するH、Oガスの流量は、その有機シラン又は有機シロキサン材料をH、Oを用いて加水分解反応あるいは酸化反応する場合の化学量論的モル比(例えば、TEOSとH、Oの場合であれば、TEOS 1モルに対してH、O 4モルとなる。また、HMDSとH、Oの場合であればHMDS 1モルに対してH、O 6モルとなる。)に対してそのモル比の1/10倍以上50倍以

下にすると、表面の平坦性に優れた信頼性の高い有機基含有シリコン酸化物の薄膜を得ることができ好ましい。より好ましくは1/2倍以上2倍以下の範囲、最も好ましくは1倍すなわち化学量論的比の程度である。

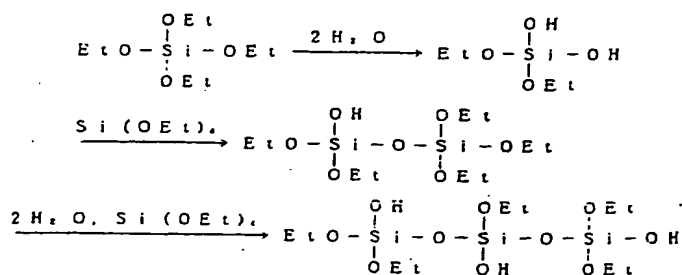
有機シラン又は有機シロキサンとH、O等のH及びOH含有化合物ガスを反応させてその重合体を形成するためには、このガスを動起させることが必要条件となる。その動起方法としては、高周波の電力を供給する方法、光エネルギーを供給する方法、熱エネルギーを供給する方法等が挙げられる。ここで動起とは外部からエネルギーを与えて、有機シラン又は有機シロキサンあるいはH、O等のH及びOH含有化合物を、原子レベルに分解したり、原子あるいは分子レベルで基底状態よりエネルギーの高い状態(動起状態)にすることで、活性化することを意味する。たとえばH、Oであれば、H、Oラジカル、Hラジカル、OHラジカル、Hイオン、OHイオン、電子などが形成された状態にすることである。

有機シラン又は有機シロキサンとH及びOH含有化合物との反応をテトラエトキシシランSi(OEt)<sub>4</sub>と水(H<sub>2</sub>O)を例に説明する。テトラエトキシシランと水との反応は化学量論的には下記式で表わされる。



膜の堆積であり、堆積した膜に流動性がなく、平坦化されない。

そこで、本発明では、Si(OEt)<sub>4</sub>の加水分解、及びその加水分解で得られる生成物の脱水縮合反応が、完全に進行しない条件下でSi(OEt)<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>Oとを反応させるようにする。その様子を示すために、簡単化した反応例を示すと、



の如くオリゴマー(低分子量重合体)化するが、側基OEtはすべてがOH基に変換されるのではなく、生成物中に実質的に残存し、反応を続ける。この様にして得られる生成物は一樣な化合物ではなく、様々な程度に重合及び加水分解した化合物の集合体であると考えられ、一概に変わることができないが、例を示せば、図6Aに示す如くである。

したがって、この低分子量の重合体は、シロキサン結合(-Si-O-Si-)を有するシリコン酸化物の低重合体と言えるが、その内部には未反応の有機基(TEOSの場合、エトキシ基(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)等)がまだ残存していると同時に、



その低重合体の末端の結合手はOHだけではなく有機基（TEOSの場合、エトキシ基（OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）等）によりキャッピングされていると考えられる。（7）

一方、図6Bに示す化合物のようにすべての基がOH基で置換されたシラノールが生成すると、容易に脱水縮重合する傾向があるため、このような化合物が基板上に到達すると、すでに基板上に形成されている薄膜に直ちに架橋され、流動性（マイグレーション）が著しく低下する。

このように、図6Bに示す化合物のようにすべての基がOH基で置換されたシラノール重合体あるいは、大部分がOH基で置換された重合体を生成しようとする場合には、流動性を実現するためには基板上での架橋反応を遅くする必要があり、ウエハ基板温度を低温にすることが方法として考えられる。これはウエハ基板温度を低温にすることにより、ウエハ基板上の架橋反応速度が低下するためである。この場合ウエハ基板温度の好ましい範囲は少なくとも100℃以下より好ましくは室温（25℃）以下である。

また図6Aに示す化合物のように有機基が存在すると室温以上、たとえば100℃以上でも、平坦形状の薄膜の堆積が実現できる。

したがって、この低分子量の重合体がウエハに吸着した場合、シリコン酸化物表面での流動性と架橋反応には、その低重合体の分子量だけでなく結合状態も大きな影響を及ぼす。

こうして、本発明により基板上に堆積されるシリコン酸化

物として250度～300℃程度以上で起こる。これはSi-O-等の未結合の結合手（ダングリングボンド）が形成され、架橋反応を促進するためである。

さらに、本発明における薄膜からの有機基の除去工程は、前記のプラズマ処理、酸化還元処理に限定されず、例えば単に熱処理によってもよい。

有機基除去のための熱処理温度としては、一般に100℃以上、より好ましくは250℃以上であるが、本発明によれば450℃以下の低い温度で有機基を除去しシリコン酸化物の薄膜を得ることができるので、アルミ配線に悪影響を与えず好ましい。しかしながら、比較的低温の熱処理で有機基を除去したシリコン酸化物の薄膜はエッチングレートが比較的大きく、これはシリコン酸化物のネットワーク化（三次元化）が十分でなくダングリングボンドが多いためと考えられるので、600℃以上、好ましくは850℃以下の温度で熱処理してネットワーク化を図ってもよい。

又、前記のプラズマ処理によれば450℃以下の温度、例えば室温でも薄膜のネットワーク化が可能である。しかし、前記の如く、堆積とプラズマ処理を同一反応室内で繰り返す態様を採用する場合には、堆積時の平坦化のために好ましい温度として250℃以下、プラズマ処理の効果から100℃以上の温度範囲が好ましい。従って、100～250℃でプラズマ処理することにより、さらに好ましくはその後さらに250～450℃で熱処理することにより、シリコン酸化物のネットワーク化、緻密化を図ることが好ましい。

膜は少なくとも有機基を有し、また適当な分子量を有することによって薄膜の平坦化を可能にするものであるが、有機基の含量、分子量は一概ではないが、要するに、少なくとも形成される薄膜の表面が基板の段差部でも不連続面を形成しない程度の平坦性を有することが必要である。

このような平坦性を持つシリコン酸化物薄膜に含有される有機基は、平坦化可能な（平坦形状が実現できる）限り少ない方が好しいが、この膜中に残存する有機基の量は、上述したように平坦形状を実現する意味で、ウエハ基板温度と相互関係があり、一般的に室温以上で膜を形成しようとする場合多くても90重量%、特に100℃以上ではより好ましい範囲としては、20～60重量%の有機基を堆積時に残存する。また、一般的に室温以下で膜を形成しようとする場合は、高々30重量%、より好ましくは10%以下に残存量を制御する。

ウエハに吸着した低分子量の重合体は、ウエハ温度の増加とともに、ウエハからの熱を受け重合（架橋）反応が促進される。前記の如く、Si-OH結合は脱水縮合反応により架橋反応をしてシロキサン結合（-Si-O-Si-）を有するシリコン酸化物へと変化する。

しかし、上記したように低重合体内部や表面には有機基が残存している。この有機基と結合している結合手も、温度によりその架橋反応の頻度に変化する。それは、例えばSi-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、という結合の場合、この有機基の分解が温度領

さらに、必要に応じて高温熱処理でリフローさせてより平坦な膜を得てもよい。この場合、P、B、As等を膜中にドーピングしてリフロー温度を低下させることができる。本発明によれば本来リフローは必須でないで、リフロー温度は850℃以下、さらに800℃以下で十分な効果を達成できる。

本発明は、TEOS等の有機シラン又は有機シロキサンガスとH<sub>2</sub>O等のH及びOH含有化合物ガスを気相中で助起させて、気相中あるいはウエハ表面で加水分解または酸化反応させることにより、気相中あるいはウエハ表面で、シラノールあるいはその低重合体またはシロキサン結合を有する低重合体を形成し、その低重合体を中間生成物としてウエハに吸着させることにより、ウエハ上に有機基含有シリコン酸化物の薄膜を形成するというものである。この助起による反応により形成される低重合体の中間生成物はその重合度が小さいもの程（低分子量なもの程）、室温においてはその状態が固体→液体→気体と変化する。そして、低分子量の重合度の小さいもの程蒸気圧が大きくなる。

したがって、上記した方法により表面の平坦性に優れた信頼性の高いシリコン酸化物の薄膜を得る場合、ウエハ温度は、低分子量の重合体をウエハに吸着させるという点、低重合体をウエハ上で流動させるという点、架橋反応を促進させるという点で非常に重要なファクタであり、ウエハ温度はそれらを加味して決定されるものである。

特に、本発明の好ましい態様として、有機基含有シリコン

酸化物の薄膜の堆積と薄膜からの有機基の除去のためのプラズマ処理とを組み合わせ、これらを同じ反応室内で繰り返す場合、基板温度をプラズマ処理（有機基除去）に必要な温度に一致させることが望ましい。この場合、例えば、100～250℃に加熱下で堆積を行なうと、他のプロセス条件を制御して所望の流動性（平坦化能）を持つ薄膜を得る必要があるが、励起をパルス的に行なうことが特に有効である。すなわち、励起を間欠的に行なうことによって、高温でも流動性を有する薄膜の堆積が可能にされる。

こうして、高温下でなおかつ平坦な表面を持つ有機基含有シリコン酸化膜を逐く形成した後、同じ温度でプラズマ処理を行なうことにより薄膜から有機基を除去して薄膜をシリコン酸化物に変換することができる。プラズマ処理は、原料ガスである有機シラン又は有機シロキサンガスの供給を停止し、H及びOH含有化合物を用いるかあるいはO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>等の他のガスを導入してプラズマ化することによって行なうことができ、有機基の除去は酸化又は還元反応によって行なわれる。そして、この有機基含有シリコン酸化膜の堆積とプラズマ処理を繰り返すことにより、大きい収縮によるクラックを防止した平坦なシリコン酸化膜の形成が可能である。従って、平坦性に優れ、厚膜化も可能で、信頼性の高い絶縁膜を得ることができる。

一般的にはプラズマ処理が及ぶ深さの上限である100nm以下、好ましくは収縮を考慮して薄膜を10nm以下の厚さで堆積した後プラズマに5～60秒、好ましくは20～30秒

得るためには、励起により形成される重合体の分子量が非常に大きな意味を持ち、これを制御する方法が重要である。その制御方法として、このガスの励起をパルス的に行うことが有効である。

励起エネルギーあるいは励起を促すものの与え方を間欠的なパルスにすることにより、反応により形成される重合体の分子量を制御してもよい。この方法によれば、低分子量の重合体を形成することができ、これをウエハ上に吸着させることにより、平坦性に優れた有機基含有シリコン酸化物の薄膜を得ることができる。

次に、本発明では、励起させるガスとしては、有機シラン又は有機シロキサンを含むガスのみの場合、H<sub>2</sub>、O等のH及びOH含有化合物ガスのみの場合、あるいはこれらを含む混合ガスの場合がある。これらの選択は、反応により気相中あるいはウエハ表面で形成される重合体の分子量の制御性や装置の容易性あるいはプロセスの容易性等から適宜決定することができる。

次に、本発明では、ウエハ上に形成される有機基含有シリコン酸化物の薄膜の状態は、重合体を吸着させるウエハの温度により変化する。上記したように、重合体の蒸気圧はその重合体の分子量の減少とともに大きくなるが、当然、その重合体の蒸気圧はその重合体の置かれた温度によっても変化する。温度の増加とともに蒸気圧は増加する。

したがって、一定圧力下では、ウエハ温度によりウエハに吸着する重合体の吸着確率が重合体の分子量で変化する。フェ

ほどさらす操作を繰り返す。

上記では、有機基含有シリコン酸化膜の堆積とプラズマ処理を同一の反応室内で交互に繰り返したが、本発明はこれに限定されるわけではなく、有機基含有シリコン酸化膜の堆積後、有機基の除去のためプラズマ処理、酸化還元処理は一般的に使用可能であり、反応室、温度等は同一である必要はない。

上記の如く、ウエハが設置されるチャンバー内の圧力により、低重合体の中間生成物のウエハへの吸着確率がその分子量により変化する（図5参照）。図7は、上図が重合体の蒸気圧が分子量と温度に依存する様子を示し、下図は気体と液体の重合体の分子量分布を模式的に示すものである。そして、ウエハ上に平坦性を持ち合わせたシリコン酸化物の薄膜を形成するためには、低分子量（少なくとも液体状態）の中間生成物をウエハ上に吸着させ、ウエハ上をマイグレーションさせる必要があるため、ウエハが設置されるチャンバー内の圧力は重要な条件となり、少なくとも1Torr以上の圧力が必要である。高周波放電によるプラズマ励起を用いる場合には、好ましい圧力は5～15Torr、特にプラズマ励起の安定性を考えた場合さらに5～10Torrである。

次に、本発明では、有機シラン又は有機シロキサンとH<sub>2</sub>、O等のH及びOH含有化合物ガスを励起し反応させて低分子量の重合体を形成し、その低重合体をウエハに吸着させてシリコン酸化物の薄膜を得る場合、上記したように、ウエハ上に平坦性を持ち合わせた有機基含有シリコン酸化物の薄膜を

ハ温度の増加とともに低分子量の重合体蒸気圧が高くなる。これは低分子量の重合体ウエハへの吸着確率が低下することによるものである（図6A参照）。

そして、ウエハ上に吸着した低重合体は、ウエハ上に形成されている有機基含有シリコン酸化物の薄膜の表面を流動（マイグレーション）すると同時に、有機基含有シリコン酸化物表面の未反応の結合手と架橋しながら有機基含有シリコン酸化物の薄膜へと変化していく。このように形成された有機基含有シリコン酸化物の薄膜の平坦性は、この低重合体の表面での流動性がもたらすものである。

ウエハ温度が低い程、上記したように低分子量の重合体のウエハへの吸着確率が増加するため、形成される有機基含有シリコン酸化物の薄膜の平坦形状は向上する。しかし、逆に有機基含有シリコン酸化物表面での架橋頻度は低下する。

本発明の1つの実施態様として平行平板型プラズマCVD装置を用いる場合の好ましい処理条件の例を示すと下記の如くである。

温度：室温～250℃

圧力：5～15Torr、特に10Torr

電極間距離：6～25mm、特に10mm

ガス流量：100～18000cc/min

放電電力：500W以下、特に100～400W

RF（放電）周波数：13.56MHz

パルス周波数（周期）：平行平板の電極間を反応ガスが通過する時間（たとえば図13では電極間到達時間 $1/70\text{sec}$ <sup>(9)</sup>の100倍以下、好ましくは10倍以下の時間

放電デューティー： $D \leq \{140 - (140/310)T\} \frac{300}{P}$ （式中、Dはデューティー（％）、Tは基板温度、PはRFのパワー（W・ワット）、但しDの値は100％以上のときは100％とする。）

上記において、放電デューティーとはパルス周期に対するオンタイムの割合をいう。

次に、本発明では、有機シラン又は有機シロキサンとして、例えばTEOS（ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）に対して $\text{SiX}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、あるいはHMDS（ $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ ）に対して $\text{X}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{SiOSiX}(\text{CH}_3)_3$ のように、有機基（この場合エトキシ基（ $\text{OC}_2\text{H}_5$ ）とメチル基（ $\text{CH}_3$ ））を他の元素（X）で置換した有機シランを用いる場合も置換していない場合と同様に考えることができる。

この置換元素（X）としては、H（水素）あるいはCl（塩素）あるいはF（フッ素）等種々なものが考えられる。

その場合、助起させた状態におけるSiと置換させた元素（この場合X）との結合力が大きな意味を持ち、H及びOH含有化合物ガス（例えばH<sub>2</sub>Oガス）中での助起反応でもそ

うエハを同一装置内の雰囲気及び圧力及び温度を制御したチャンパー内に保管し、一定枚数に達したところで、同一装置内の雰囲気及び圧力及び温度を制御したチャンパー内でアニール処理を行うようにしてもよい。

次に、本発明では、シリコン酸化物の薄膜を形成した後、同一装置内の同一チャンパーあるいは同一装置内の他のチャンパー内でエッチバックを行うようにしてもよく、この場合のエッチバックを行う反応ガスとして、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{NF}_3$ 等Fを含むガスを必要に応じてO<sub>2</sub>を添加して行えばよい。

次に、本発明では、平行平板型プラズマCVD装置において、低周波電力（1MHz以下）のみでは、10Torr前後の高い圧力中では安定したプラズマ放電を得ることは難しいが、高周波電力（13.56MHz）と同時に印加することにより、安定したプラズマ放電が得られるとともに、低周波放電を利用することにより、イオンボンバードメント効果が得られ、ウエハ上に形成するシリコン酸化物の薄膜の膜質を向上させることができる。

次に、本発明では、気相中あるいはウエハ表面で重合される重合体の分子量は、その他の条件が同じであればパルス条件（周期、デューティー等）によってその重合体の分子量分布を変化させることができる。基本的には助起エネルギーを多く与えるパルス条件で分子量を高分子側へと変化させることができ、そして高分子量の分子程ウエハに吸着した場合、その後のアニール等の熱処理において重量変化も小さく、ま

の元素（この場合X）が反応しない場合、この元素はウエハ上に形成したシリコン酸化物の薄膜中にも当然取り込まれる。この結果、当然シリコン酸化物の薄膜中に残存するアルコキシル基やアルキル基等の有機基も減少するため、この元素（X）がその後のアニール処理やプラズマ処理等の工程においても安定であれば、耐クラック性等膜質を向上させることができ、この条件を加味した元素あるいは基が好ましい。

次に、本発明では、成膜装置のチャンパー及び電極等反応ガスに晒される部分にも、ウエハ上と同様その温度により低重合体の吸着が生じる。ウエハ上のシリコン酸化物の成長レートの低下を抑え、しかもチャンパー及び電極等の付着物による汚れやパーティクルを防止する上でも、ウエハ及びウエハの設置されるステージ以外のチャンパー及び電極等の反応ガスに晒される部分の温度を一定に保ち、しかも吸着確率を抑えるために少なくとも室温以上の温度に一定に保つのが好ましい。

次に、本発明では、成膜条件によっては、成膜した膜中にはまだ有機成分が含まれており、これに伴いチャンパーや電極等に形成された膜中にも有機成分が含まれる。チャンパークリーニングにおいて $\text{NF}_3$ 等クリーニングガスにO<sub>2</sub>ガスを添加したり、O<sub>2</sub>プラズマに晒した後 $\text{NF}_3$ 等クリーニングガスでチャンパークリーニングすることにより、クリーニング時間を短縮することができるとともに、有機物等の付着物を残さずクリーニングすることができる。

次に、本発明では、このシリコン酸化物の薄膜を形成した

た膜厚の収縮量も小さくすることができ、クラック耐性等信頼性の面で向上させることができる。しかしながら、高分子量の分子程平坦性は低下し、狭い溝やホール等への埋め込み能力が低下する。したがって、プロセス中（成膜中）で、適当にこのパルス条件を変化させることによって、平坦性に優れたクラック耐性等信頼性の面でも優れたシリコン酸化物の薄膜を形成することができる。

## 実施例

### （第1の実施例）

図8は本発明の実施例を実施する装置を模式的に表したもので、平行平板型（アノードカップル）のプラズマCVD装置である。

ガスの助起方法としては、電極1、2間に高周波（RF）放電を用い、RF周波数を13.56MHzとする。

TEOS及びH<sub>2</sub>O共ソースタンク、配管等を加熱し、気体状態（Vapor）にしてチャンパーに導入する。また、キャリアガスとしてN<sub>2</sub>を用いる。

上部カソード側の電極1は、これらのガスのチャンパーへの導入口を兼ねており、シャワー状になっている。また、下部アノード側の電極は、内部に温度コントロール用のヒーター線及び冷却チャネル用の配管を有しており、温度を-50℃～+500℃まで変化させることができる。

まず、圧力依存、温度依存について調べてみた。

そこで、TEOS流量を4sccm、H<sub>2</sub>O流量を60.0sccm

(流量比1:150)とし、RF周波数を13.56MHzとし、RFパワーを100Wで連続発振させ励起させる。なお、電極間隔を18mmにする。そして、ウエハ温度を室温状態にし、堆積を開始させる(堆積と同時にRF電力によりウエハ温度は上昇するがその分は無視する)。

この時の、チャンバーの圧力依存で見たシリコン酸化物薄膜の堆積形状を図9A-9Dに示す。同図中、5はシリコン基板、6は熱酸化膜(50nm厚)、7はポリシリコンパターンの、8はCVD-SiO<sub>2</sub>膜(50nm厚)、9は(有機基含有)シリコン酸化物薄膜である。

図9Aに示す10Torrで形成させたものは、タコ壺状ではあるが形状はリフロー状である。これに対して、チャンバー圧力をより減圧すると図9B-9Dに示すように変化し、段差のエッジ部でCVD膜特有の不連続面11がはっきり見られるようになり(図9B)、更に減圧するとクラック12が発生する(図9C及び9D)。

この結果は、チャンバーの圧力により、ウエハに吸着する重合体の分子量が変化していることを表している。これは、低分子量の重合体ほど液状で流動性をより示すためである。このように、チャンバーの圧力で形状が変化する要因として、流動性を現すのに適当な低分子量の重合体が、10Torr程度の高い圧力下のプラズマで効果的に得られることが推察できる。また圧力の高い(10Torr)状態では、圧力の低い(1Torr以下)状態よりも蒸気圧の高い低分子量の重合体をよりウエハに吸着させることができ、その低分子量の重合体のウ

エハ上での流動効果によりリフロー状の形状を得ることができるとも要因として推察できる。

次に、上記同一条件で、ウエハ温度のみを室温から-30℃の低温にすると、図10に示す如く形状はより平坦形状へと変化する。図10に示したものは、チャンバー圧力10Torrの場合のものである。図9Aに示したものよりも更に平坦形状になるのは、ウエハが冷却されることによって、低分子量の重合体のウエハへの吸着確率が増加するためと推定できる。

次に、流量依存、パルス依存について調べてみた。

そこで、チャンバー圧力を10Torr、RFを13.56MHz、RFパワーを300W、電極間隔を10mm、パルス周波数を75Hz、デューティーを30%とする。但し、実際のRFパワーはパルス発振しているため300W×30%である。そして、トータル流量を375sccm、H<sub>2</sub>Oの流量を300sccmで一定にし、TEOS流量を20sccmから75sccmまで変化させる。なお、残りはN<sub>2</sub>ガスでトータル流量を一定にする。ウエハ基板温度(デポジション温度)は37℃である。

この時、薄膜の状態についてまとめたものが図11で、TEOS流量に対して成長レートを見たものが図12である。

なお、図11中、TEOS/H<sub>2</sub>O流量比1:2のデータは、TEOS 30sccm、H<sub>2</sub>O 60sccm、トータル流量550sccmで測定したものである。

図11から判るように、流量比(TEOS/H<sub>2</sub>O)を大きくすると、薄膜の状態は明らかに固相から液相へと変化する。

ている。また、図12から判るように、成長レートは、TEOS流量の増加とともに大きくなるが、TEOS流量が50sccm以上になると逆に低下している。この時、ウエハ上のシリコン酸化物薄膜の状態も固体状から液体状となっており、TEOS流量の増加(TEOS/H<sub>2</sub>O流量比の増加)とともに、プラズマ励起による反応によって形成される重合体の分子量が小さくなっており、あるいは、重合体の架橋反応が不十分になっているとも言えることが推測される。

その結果、ウエハに吸着される重合体の分子量が、その蒸気圧とチャンバー圧力(10Torr)およびウエハ基板温度(37℃)との相関により選択されるためと考えられ、ウエハに吸着できない分子量の小さい重合体が形成されるため、実質的にウエハ上に形成されるシリコン酸化物薄膜の成長レートが小さくなると考えられる。

同様の条件で、RF電力をパルスのに発振させたときの結果が図11に示したものである。連続発振させたときと比べ、ウエハ上のシリコン酸化物の状態が明らかに異なる。

この結果、RFパルス発振することにより、励起反応により形成される重合体の分子量を効率よく制御することができる。

## (第2の実施例)

図13は本発明の第2の実施例に則したプラズマCVD装置を示す概略図である。図13中、15は上部電極、16は下部電極、17は供給ガス管、18はウエハ(基板)、19

はヒータである。

TEOS流量を30sccm、H<sub>2</sub>O流量を120sccm、N<sub>2</sub>流量を200sccm、RF周波数を13.56MHz、RFパワー300Wとする。但し、実際のパワーはパルス発振しているため300W×20%で60Wとなる。そして、パルス周波数を100Hz、デューティー(ON TIME)を20%、電極間隔を10mm、チャンバー内圧力を10Torrとする。

この条件で、ウエハ温度を変えてウエハに有機基含有シリコン酸化物の薄膜を1μm堆積させた時の形状は、図14A、14Bに示したものとなり(図14Aは120℃、図14Bは150℃である)、TEOS-O<sub>2</sub>で形成した酸化膜以上の平坦性を実現している。また、図14Aに示す120℃で堆積した場合はアスペクト比10でも有機基含有シリコン酸化物を埋め込むことができる。図14A、14B中、22はシリコン基板、23は熱酸化膜、24はポリシリコンパターンの、25はプラズマCVD-SiO<sub>2</sub>膜、26は有機物含有シリコン酸化物薄膜である。

図13に示す装置のシャワーのチャンバー内へのガス導入口(上部電極15の孔)の面積を8cm<sup>2</sup>程度にし、導入するガスの温度を80℃程度(TEOS及びH<sub>2</sub>Oとも液体ソースであるため気体にしていない)にすると、シャワーの噴き出し口におけるガス20の流速は約70cm<sup>3</sup>/秒となり、電極間の到達時間が14.3m秒となる。そこで、キャリアガスであるN<sub>2</sub>の流量を倍の400sccmにすると、この場合の流速は約110cm<sup>3</sup>/秒となり、電極間の到達時間が約9m秒となり、

パルスの1同期の時間が10m秒であるため、1m秒の時間だけベーク（あるいはキュア）する時間となる。この条件ではRFプラズマによる励起が無い場合、ウエハ上では（少なくともプロセス的に実用可能な時間において）薄膜を形成することができないことを確認している。

したがって、薄膜の堆積と架橋反応（ベークあるいはキュア）をm秒のオーダーで制御していることとなり、形成させる（有機基含有）シリコン酸化物の薄膜の膜質を格段に向上させることができる。また、励起をパルスの行う効果として、重合体の分子量制御だけでなく、上記したようなプロセス的な効果も実現することができる。

### （第3の実施例）

図13に示すプラズマCVD装置を用い、チャンバー内の圧力を10Torrとし、TEOS流量を30sccm、H<sub>2</sub>O流量を120sccm、N<sub>2</sub>流量を400sccm、RF周波数を13.56MHz、RFパワーを300W、パルス周波数を50Hz（パルス同期20m秒）、デューティーを15%（ON TIME: 3m秒）、ウエハ温度を120℃としてウエハに有機基含有シリコン酸化物の薄膜を堆積する。そして、450℃、N<sub>2</sub>ガス雰囲気、30分の条件で常圧模型炉で有機基含有シリコン酸化物薄膜をアニール処理する。

この条件で得られたシリコン酸化物薄膜は図15Aに示すように、平坦性を実現することができる他、上記アニール処理によりクラックを発生させることなく有機成分を除去させ

密度なシリコン酸化物薄膜を得ることができた。

しかし、O<sub>2</sub>を添加し、高密度なシリコン酸化物の薄膜とした場合、配線間隔0.5μm以下でアスペクト比1～2の配線スペースに対しては、埋め込み形状は得られず、配線間のシリコン酸化物中にボイド（空孔）が形成された。

このことは、O<sub>2</sub>の添加は、高密度な膜を形成することにおいては効果があるが、SOC並みの平坦形状と0.5μm以下の配線スペースの埋め込みを実現することにおいては、低下させる（意味のない）ものとなる。

同様のことはH<sub>2</sub>ガスについても言える。上記のプロセス条件において、O<sub>2</sub>ガスの導入を中止し、N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>ガス流量を400sccm一定として、H<sub>2</sub>流量を0sccm（N<sub>2</sub>流量400sccm）50sccm（N<sub>2</sub>流量350sccm）、100sccm（N<sub>2</sub>流量300sccm）150sccm（N<sub>2</sub>流量250sccm）、200sccm（N<sub>2</sub>流量200sccm）と変化した（他のプロセス条件は、上記プロセス条件と一致させた）。また、配線段差（高さ）1μm、配線幅1μmのライン・アンド・スペースパターン（line & space pattern）で、配線間隔を1.0μm、0.75μm、0.5μm、0.2μmと変えて、H<sub>2</sub>ガス流量とシリコン酸化物膜の埋め込み特性との関係を調べた。

結果を下記表に示す。表中、○はボイド（空孔）なしで埋め込みができたもの、×はボイド（空孔）が発生した場合を示す。

ることができ信頼性の高い膜を得ることができる。

このクラック発生について、上記アニール処理を加えた本実施例は、図15Bに示す幅0.5μmのスペース部分で埋め込みの膜厚aが0.6μmまでクラックの発生は見られなかったのに対し、上記アニール処理を加えた従来の無機系SOC材の場合では有機成分は除去されていたが、上記0.6μmではクラックが発生して実用上好ましくなかった。図15B中、ポリシリコン24は高さ1μm、プラズマCVD-SiO<sub>2</sub>膜25は厚さ300nmである。なお、有機成分除去の確認についてはFTIR（フーリエ変換赤外分析）等で確認した。

### （第4の実施例）

図13に示すプラズマCVD装置を用い、チャンバー内の圧力を10Torr、ウエハ基板温度120℃とし、TEOS流量を30sccm、H<sub>2</sub>O流量を120sccm、N<sub>2</sub>流量を400sccm、RF周波数を13.56MHz、RFパワーを300W、パルス周波数を100Hz（10m秒）、デューティーを20%（ON TIME: 2m秒）とし、更にO<sub>2</sub>流量を10sccmとしてウエハ上にシリコン酸化物薄膜を形成する。

この条件で得られたシリコン酸化物薄膜は、白濁がなく表面モロロジーが良く高密度な膜を得ることができた。なお、O<sub>2</sub>流量を30sccmとすると白濁が生じていたが、ウエハ上に微粒のSiO<sub>2</sub>粉末が堆積しており、これからO<sub>2</sub>には反応を促進させる触媒的な効果があることが判った。

従って、O<sub>2</sub>流量を通宜コントロールすることにより、高

配線間隔 H <sub>2</sub> 流量	1.0 μm	0.75 μm	0.5 μm	0.2 μm
0 sccm	○	○	○	○
50 sccm	○	×	×	×
100 sccm	×	×	×	×

ただし、H<sub>2</sub>流量150sccm及び200sccmにおいては、ウエハ上に微粒のSiO<sub>2</sub>粉末が堆積し、白濁が生じたので示していない。H<sub>2</sub>を添加することにより、高密度な膜が形成されることは推察されるが、上記表からわかるように、H<sub>2</sub>の添加は、O<sub>2</sub>の添加と同様平坦化形状の実現という意味では、効果がないことがみとめられる。H<sub>2</sub>OにH<sub>2</sub>を添加する場合にも、温度に依存するが、H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>の合計量に対してH<sub>2</sub>を高々20Vol%以下、さらには10Vol%以下が好ましいといえる。

なお、本発明においては、図16A及び16Bに示すようなμ波電力あるいはRF電力を用いたダウンフロー形式による励起を用いたCVD装置によって行ってもよく、この場合、ソースガスの励起を各々個別に行うことができ、プロセスの制御性をより向上させることができる。これらの図中、30は有機シラン導入口、31はH<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>などの導入口、32は石英管、33はμ波管である。

#### (第5の実施例)

図13に示す平行平板型(アノードカップル)のプラズマCVD装置を用い、ガスの励起方法としては、電極間の高周波(RF)放電を用い、RF周波数は13.56MHzを用いる。TEOS及びH<sub>2</sub>O共ソースタンク、配管等を加熱し、気体状態(Vapor)にしてチャンパーに導入する。また、キャリアガスとしてN<sub>2</sub>を用いる。上部カソード側の電極は、これらのガスのチャンパーへの導入口を兼ねており、シャワー状になっている。また、下部アノード側の電極は、内部に温度コントロール用にヒーター線を有しておりウエハ温度をコントロールすることができる。

成膜条件としては、TEOS流量を30sccm、H<sub>2</sub>O流量を120sccm(流量比1:4)とし、キャリアガスとしてN<sub>2</sub>を400sccm同時に流す。そして、RF周波数を13.56MHz、RFパワーを300Wでパルス発振で励起させ、パルス条件を周期を10m秒、デューティーを20%(ON TIME:2m秒)、電極間隔を10mm、反応室内の圧力を10Torr、ウエハ温度を120℃とする。

次に、プラズマ処理条件としては、O<sub>2</sub>流量を80sccm、N<sub>2</sub>流量を400sccm、RF周波数を13.56MHz、RFパワーを300Wで連続発振で励起させ、電極間隔を10mm、反応室内の圧力を1.5Torr、ウエハ温度を120℃とする。

上記の条件で、成膜とプラズマ処理を同一のチャンパー内で交互に繰り返し、上記の成膜条件でウエハ上に約100nm程度有機基含有シリコン酸化物の薄膜35を形成した後、上

平坦性がかなり低下している。そこで、基板温度を150℃で一定に保ち、パルス周波数100Hz(パルス周期10ms)でパルス発振とし、デューティー(ON Time)を50%、40%、30%と低くしてゆくと、図18D、図18E、18Fに見られる様に、デューティーの減少につれて膜の平坦性が增大している。このように、本発明ではパルス発振のデューティーを低くすることにより、より高温で平坦な膜を堆積できることが示された。

図19は、上記と同様の条件で、実用性を基準として良好な平坦化膜が得られるかを基板温度とデューティーの関数として表わしたものである。ここで、実用性とは配線間隔0.5mmアスペクト比1~2程度のパターンの埋め込みが可能か否かによった。

図20に、堆積直後の膜の熱分析結果を示す。加熱重量減少測定(TG)と示差熱分析(DTA)で、実線は基板温度60℃で連続発振、破線は基板温度150℃で連続発振、鎖線は基板温度150℃でデューティー30%のパルス発振(パルス周波数100Hz)で得た膜で、いずれも250℃付近で酸化分解が開始されているので、膜中の有機分の殆んどはエトキシ基と推定される。

図20中、DTAの結果は60℃で連続発振させた膜についてのものを示している。

図21に基板温度室温(25℃)、パルスデューティー30%(パルス周波数100Hz)で得た膜の分子量分布を、有機SOG法で得た膜の分子量分布と共に示す。実線が有機

記のプラズマ条件でこのウエハをプラズマ中に30秒間晒したところ、クラックの発生もなくシリコン酸化物の薄膜35中の有機成分は取り除かれ(FTIRにより確認)、膜厚は破線36で示す様に減少した(図17A)。

このように、薄く成膜してその後プラズマ処理を行うという操作を繰り返すことにより(図17Bでは6回の繰り返し)、平坦形状を有する無機系のシリコン酸化物の薄膜37を厚く(1000nm以上)形成することができる(図17B)。

#### (第6の実施例)

図13に示すCVD装置で、TEOS流量を30sccm、H<sub>2</sub>Oを流量120sccm、N<sub>2</sub>流量を400sccm、圧力を10Torr、RF周波数を13.56MHz、RFパワーを300W、電極間隔を10mmとし、基板温度と発振条件の依存性を調べた。

図18Aの如く、シリコン基板41上にBPSC膜(膜厚600nm)42を形成し、その上にアルミニウム配線パターン(高さ500nm)43を形成した後、全面にプラズマCVD法で薄くSiO<sub>2</sub>膜(膜厚300nm)44を形成したものを下地とし、これにTEOS-H<sub>2</sub>OプラズマCVD法で有機基含有シリコン酸化物膜45を堆積した。

結果を図18B~18Fに示す。図18Bに見られる様に基板温度65℃では連続発振で十分に平坦な膜が得られている。しかし、基板温度を150℃に上昇させると、図18Cに見られる様に、連続発振では連続膜こそ得られているが、

SOG法、破線が本発明法であり、M<sub>w</sub>は重量平均分子量、M<sub>n</sub>は数平均分子量を表わす。

#### (第7の実施例)

図22A、22Bに第6の実施例の如く得た膜の熱収縮率及びエッチング速度を示す。膜はそれぞれ60℃、120℃、150℃で連続発振して形成したものである。膜の熱収縮率は常圧横型炉を用いてN<sub>2</sub>雰囲気中250℃と400℃の熱処理をそれぞれ1時間施して測定した。また、エッチング速度は常圧横型炉、N<sub>2</sub>雰囲気中250℃で1時間、400℃で1時間熱処理後、0.5%HF浸漬して測定した。

収縮率は50%、エッチング速度は150.0nm/分以上と、無機SOG膜と比べて大きい。例えば、N<sub>2</sub>雰囲気中450℃、30分の熱処理をした無機SOG膜の収縮率は23.1%、エッチング速度は120nm/minである。

そこで、エッチングレートを向上させる手段として、H<sub>2</sub>Oプラズマによる改質を試みた。実験は、図23Aの如く、TEOS流量30sccm、H<sub>2</sub>O流量120sccm、N<sub>2</sub>流量400sccm、13.56MHz、300Wで連続発振、圧力は10Torr、温度は60℃で成膜した膜をホットプレート上(150℃、N<sub>2</sub>雰囲気)で2分間ベークし、H<sub>2</sub>Oプラズマ処理を成膜と同一のチャンパー内で行った後、250℃と400℃で各2分間の減圧アニール処理(1Torr、H<sub>2</sub>O分圧100%)を施した。H<sub>2</sub>Oプラズマ処理条件は、150℃、1Torr、H<sub>2</sub>O分圧100%、13.56MHz、100Wと

し処理時間を変化させた。H<sub>2</sub>Oプラズマ処理を行った膜のエッチングレートを図23Bに示す。結果より、H<sub>2</sub>Oプラズマ処理を行っていない対照に比べ各条件ともエッチングレートが遅くなっているとともに、膜表面の50~70nm領域においてより大きな改質効果があることが分かる。

図24は、150℃、1.0TorrでTEOS流量3.0sccm、H<sub>2</sub>O流量12.0sccm、N<sub>2</sub>流量4.0sccm、で、13.56MHz、300Wでパルス発振し、パルス条件は周波数100Hzデューティー30%(ON Time 3ms)として、5秒間堆積後、上記のH<sub>2</sub>Oプラズマ処理を1分間ほどし、さらに250℃及び400℃で熱処理した場合における膜の赤外吸収スペクトルである。H<sub>2</sub>Oプラズマ処理で膜中の有機成分が減少し、殆んど無くなっていることが認められる。すなわち、H<sub>2</sub>Oプラズマ処理が膜中の有機基除去に有効であること、特に堆積時間が短い場合にはプラズマ処理される単位膜厚が薄いために、改質効果が大きいことを示している。

次に、薄い膜を堆積させてH<sub>2</sub>Oプラズマ処理をする単位プロセスを繰り返すこと(Repeat Process)を試みた。図25に、Repeat Processのシーケンスを示す。150℃、1.0Torr、13.56MHz、300W、パルス周波数100Hz、デューティー30%で堆積した膜に、同じ150℃で、1Torr、H<sub>2</sub>O分圧100%、13.56MHz、100WのH<sub>2</sub>Oプラズマ処理を行った。単位堆積時間を5~30秒の間で変化させ、各堆積毎にプラズマ処理を1分施し、全堆積時間が3分になるように成膜した。

膜SOG膜と同レベルであり、膜の平坦化が実現されていることをよく示している。

本実施例では、H<sub>2</sub>Oプラズマ処理条件を150℃、1Torr、H<sub>2</sub>O分圧100%、13.56MHz、100Wとしたが、処理圧力は、0.1Torr~1.5Torrの間の適当な圧力を選ぶことができる。特に、同一チャンパー内で連続して堆積とプラズマ処理を行うRepeat Processを行うとき、プロセス的なスループット(処理時間)を考慮した場合、H<sub>2</sub>Oプラズマ処理の処理圧力は、堆積圧力に合わせる方が好ましい。その場合、本実施例では、H<sub>2</sub>Oプラズマ処理圧力は1.0Torrとなるが、1.0Torrでも同様の効果が得られるのは明らかである。

またH<sub>2</sub>Oプラズマ処理において、H<sub>2</sub>O分圧を100%としたが、N<sub>2</sub>あるいはHe、Ar等の不活性ガスをキャリアガスとして適当に混合させることも当然考えられる。特にN<sub>2</sub>をH<sub>2</sub>Oガスと同時に用いた場合には、このプラズマ処理により、有機基含有シリコン酸化物の薄膜の表面に薄いNを含む層が形成されることが一般的に考えられ、Repeat Processのように薄い膜を堆積しプラズマ処理を行う操作を繰り返すことにより、膜全体をシリコン酸化窒化膜(SiON)にすることも可能となることが推察できる。このような、SiON膜にすることにより、Nを含まないシリコン酸化膜に比べて、耐水性に優れた膜質にすることが可能となる。

その後、250℃と400℃で各5分間の減圧アニール(1Torr、H<sub>2</sub>O分圧100%)を行った。この条件で形成した膜のエッチングレートと収縮率を下記表に示す。なお、表中には、比較のため、無膜SOG膜を450℃、N<sub>2</sub>雰囲気中30分のアニール処理したもののデータも併せて示した。

膜条件	単位堆積時間 (秒)	単位堆積膜厚 (nm)	エッチング速度 (nm/min)	収縮率 (%)
無膜SOG			120	23.1
Repeat	5	23.3	140	4.2
Process	10	46.7	170	12.9
	15	70	210	25.3
	30	140	550	17.9
プラズマ処理なし、熱処理のみ(対照)			1300以上	51.4

Repeat Processでは単位堆積時間が短くなるほどエッチングレートが小さくなり膜質が向上している。単位堆積時間が5秒の膜では、無膜SOGと同レベルのエッチングレートであり、膜表面から膜内部までほぼ同じレートでエッチングされる。また収縮率は、5秒の場合には400℃のアニール後で4.2%と、無膜SOG(但し、450℃でアニール、30分)に比べ1/5以下になっている。

図26に、図25の堆積とプラズマ処理とのRepeat Processで得た膜の断面写真を示す。成膜条件は、上記表の単位堆積時間5秒で形成したものと同一である。この膜は図24に示されるように無酸化し、エッチング速度も無

また、H<sub>2</sub>Oプラズマ処理においてRF(高周波)周波数を13.56MHzとしたが、H<sub>2</sub>Oプラズマの発生する条件であれば、他の周波数帯域でもかまわない。

本実施例では、13.56MHz、100Wのプラズマ条件を用いた。本実施例のRepeat Processの条件で、単位堆積時間を15秒とし、13.56MHz、100WのH<sub>2</sub>Oプラズマ処理と13.56MHz、300WのH<sub>2</sub>Oプラズマ処理を、他の条件はすべて同一として比較した。13.56MHz、100WのH<sub>2</sub>Oプラズマ処理を行った膜の場合、上記表に示したエッチング速度と膜収縮率の結果が得られた。これに対して、13.56MHz、300WのH<sub>2</sub>Oプラズマ処理を行った膜は、250℃と400℃のアニール処理時にクラックが発生した。これは、大きなRFパワー(大きな励起エネルギー)でH<sub>2</sub>Oプラズマ処理を行うと、膜表面のみが急速に改質され、膜内部の有機基がH<sub>2</sub>Oプラズマ処理で分解・除去される前に、緻密なシリコン酸化膜が膜表面に形成されてしまうためと推察できる。したがって、この場合は、単位堆積時間をもっと小さくする、つまり単位堆積膜厚をもっと小さくすることが必要となる。

また、H<sub>2</sub>Oプラズマ処理条件を、150℃、1.0Torr、H<sub>2</sub>O分圧100%、13.56MHz、300Wに変更し、単位堆積時間を10秒として、本実施例と他の条件は同一としてRepeat Processを行った結果、上記表の単位堆積時間10秒の場合と同程度のエッチング速度と膜収縮率が得られている。このことは、処理圧力やRFパワー等

を適当に設定することにより、他の条件でも、同様の効果が十分に得られることを示している。

(14)

#### (第8の実施例)

次に、本発明においては、図27に示す如く平行平板型のRF放電を利用する成膜装置を用いてもよい。図中、51はウエハ、52はガス導入口、53は排気口、54はプラズマ領域である。また、図28に示す如くμ波ダウフロー型のプラズマを利用する成膜装置を用いてもよい。図28中、61はガス導入口(H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>等)、62はガス導入口(TEOS、N<sub>2</sub>等)、63は石英部、64はμ波導波管、65はプラズマ領域、66はリング状石英シャワー、67はウエハ、68は排気口である。プラズマに晒される部分には、当然ウエハと同じ考え方で膜が形成される。また、ガスの流れによってはプラズマに晒されていない部分でも膜が形成される。

したがって、助起反応により形成される重合体の吸着を抑える意味で、これらのウエハ以外の部分も少なくとも室温以上に加熱することは非常に効果がある。特に、図27に示す成膜装置のような平行平板型CVD装置の場合、ウエハを設置する対向電極の温度(ウエハを設置する電極はウエハ温度をコントロールするため当然制御されている)が、ウエハ上の成長速度を一定に保つ上で非常に重要である。図28に示す成膜装置のように、対向電極が高周波電力の印加側である場合は、直接ヒーターで加熱制御するのが難しいため、媒体

を通した加熱制御が考えられる。

次に、本発明においては、図29に示すように、ロードロック室71を介する成膜(枚葉処理)装置72とアニール処理(バッチ処理)装置73を用い、このシリコン酸化物の薄膜を形成したウエハを同一装置内の雰囲気及び圧力及び温度を制御したチャンバー内に保管し、一定枚数に達したところで、同一装置内の雰囲気及び圧力及び温度を制御したチャンバー内でアニール処理を行うようにしてもよい。図29中、74はウエハ保管部、75はウエハ支持部(キャリア)、76はゲート、77は排気口である。

次に、本発明においては、上記成膜方法を実現する平行平板型プラズマCVD装置を用いて高周波電力と低周波電力を同時に、連続的あるいはパルス的に電極に印加するようにして行ってもよく、この場合の高周波電力としては13.56MHzのRF電源を用い、低周波電力としては1MHz以下の低周波電源を用いればよい。高周波電力と低周波電力の電極への印加方法としては具体的には、図30Bに示すように、同一の電極に同時に印加する場合と、図30Aに示すように、対向する2つの電極に別々に同時に印加する場合がある。なお、図29に図28Bに示す合成ボックスの一例を示す。

#### 産業上の利用分野

本発明によれば、SOC法により形成されるシリカガラス並みの平坦性を持ち、かつ耐プラズマ性等に優れた信頼性の高い絶縁膜が、所望の膜厚で得られ、半導体装置の層間絶縁

膜等に有用である。

#### 請求の範囲

##### 1. 下記の工程を含む、シリコン酸化物の形成方法。

反応室内の基板上で、有機シラン又は有機シロキサンガスとH及びOH含有ガスとを含むガスを、助起させて気相中又は基板上で反応させることにより、基板上に有機基を含有するシラノール、シラノール重合体又はシロキサン結合重合体の薄膜を堆積させる工程と、その後、

該薄膜から有機基を除去してシリコン酸化物膜を得る工程。

2. 前記有機シラン又は有機シロキサンガスが、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラメチルシラン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクトメチルシクロテトラシロキサン、ジアセトキシジターシャリブトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、及びこれらの置換化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第1項記載の方法。

3. 前記H及びOH含有ガスが水蒸気又は過酸化水素である請求の範囲第1項記載の方法。

4. 前記熱処理前に前記薄膜が90重量%以下の範囲内の有機基を含む請求の範囲第1項記載の方法。

5. 前記熱処理前に前記薄膜が20～60重量%の範囲内の有機基を含む請求の範囲第4項記載の方法。

6. 前記熱処理前に前記薄膜が30重量%以下の範囲内の有機基を含む請求の範囲第4項記載の方法。

7. 前記助起をパルス的に行う請求の範囲第1項記載の方



法。

8. 前記励起時間が、前記有機シラン又は有機シロキサンガス又はその反応生成物が基板に到達するとき未だ有(15)を含むことができる程度に短い請求の範囲第6項記載の方法。

9. 前記堆積工程を-50℃以上450℃以下の温度で行う請求の範囲第1項記載の方法。

10. 前記有機基除去工程を250℃以上850℃以下の温度の熱処理で行う請求の範囲第1項記載の方法。

11. 前記堆積工程を室温から250℃の温度で実施し、前記有機基除去工程を250℃～450℃の熱処理で行う請求の範囲第9項記載の方法。

12. 前記堆積工程と前記有機基除去工程とを真空を破ることなく連続処理で行う請求の範囲第1項記載の方法。

13. 前記熱処理と同時に又はその後連続して前記薄膜に対して紫外線照射を行う請求の範囲第11項記載の方法。

14. 前記有機シラン又は有機シロキサンガスの流量に対する前記H及びOH含有ガスの流量の比が、前記有機シラン又は有機シロキサンを前記H及びOH含有で完全に加水分解又は酸化するのに必要な化学量論的モル比の1/10～50の範囲内である請求の範囲第1項記載の方法。

15. 前記有機基除去工程が、前記薄膜にプラズマ処理を施す工程である請求の範囲第1項記載の方法。

16. 前記プラズマ処理を室温から450℃以下の温度で行う請求の範囲第15項記載の方法。

17. 同一反応室内で前記堆積工程と前記プラズマ処理工

程とを交互に繰り返して行って、基板上に所望の膜厚を持つシリコン酸化膜を得る請求の範囲第16項記載の方法。

18. 前記プラズマ処理を酸素、水素又は水プラズマで行い、かつ基板温度100℃以上250℃以下とする請求の範囲第16項記載の方法。

19. 前記堆積及びプラズマ処理工程の後、250℃～450℃の温度で熱処理を行う請求の範囲第18項記載の方法。

20. 前記反応室内への前記有機シラン又は有機シロキサンの供給を間歇的に停止することにより、前記堆積工程と前記プラズマ処理とを交互に行う請求の範囲第17項記載の方法。

21. 前記励起をパルスのに行う請求の範囲第17項記載の方法。

22. 前記有機シラン又は有機シロキサンガス及び前記H及びOH含有ガスと共にリン源、ボロン源及びヒ素源の少なくとも一種を導入して、堆積される前記薄膜中にリン、ボロン及びヒ素の少なくとも一種を含有させる請求の範囲第1項記載の方法。

23. 前記有機シラン又は有機シロキサンガス及び前記H及びOH含有ガスと共に窒素含有ガスを導入して、前記薄膜中に窒素を含有させる請求の範囲第1項記載の方法。

24. 前記有機シラン又は有機シロキサンガス及び前記H及びOH含有ガスに更に酸素ガスを連続的又は間歇的に導入する請求の範囲第1項記載の方法。

25. 前記堆積を平行平板型プラズマCVD装置で行い、

圧力が5～15 Torr、温度が室温以上250℃まで、電極間距離が6～25 mm、ガス流量が100～18000  $\text{cm}^3/\text{min}$ 、RF（放電）周波数が13.56 MHz、パルス周期は平行平板の電極間を反応ガスが通過する時間の100倍以下の時間、放電電力が100～500 W、かつ放電オン時間が

$$D \leq \frac{300}{P} \{140 - (140/310)T\} \quad (\text{式中、Dは、}$$

ガスがプラズマ領域に導入されてから基板に到達するまでの時間を100として放電オン時間の長さを%で表したもので100%を上限とし、PはRFパワー、Tは基板温度である)を満たす時間である請求の範囲第1項記載の方法。

26. 前記シリコン酸化膜が半導体装置の多層配線の層間絶縁膜である請求の範囲第1項記載の方法。

Fig. 1A

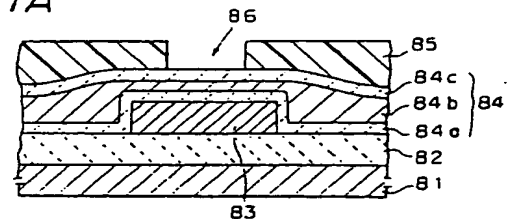


Fig. 1B

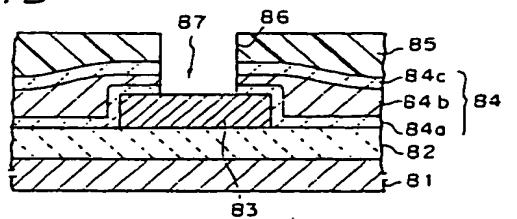


Fig. 1C

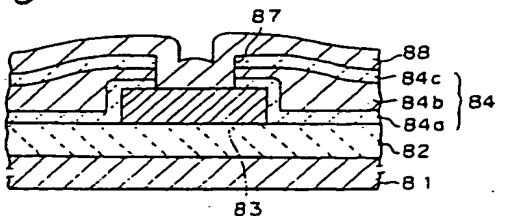


Fig. 2A

(16)

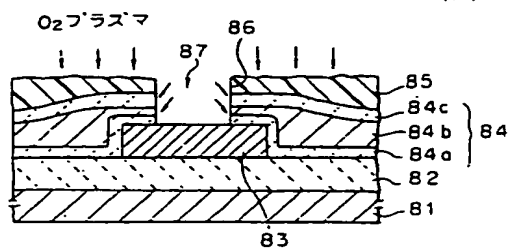


Fig. 3A

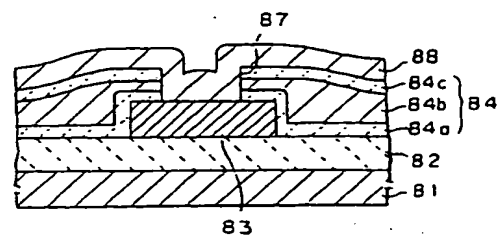


Fig. 2B

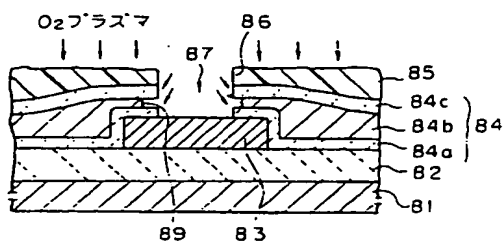


Fig. 3B

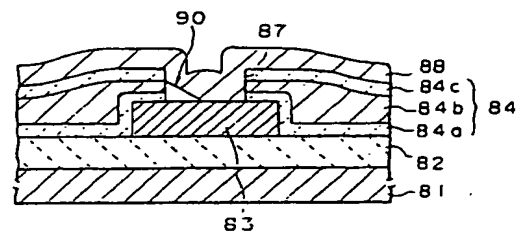


Fig. 4A

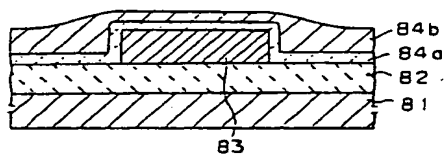


Fig. 4D

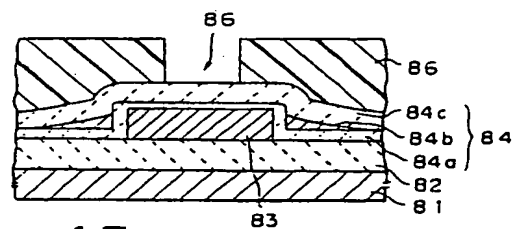


Fig. 4B

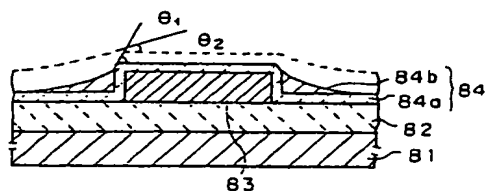


Fig. 4E

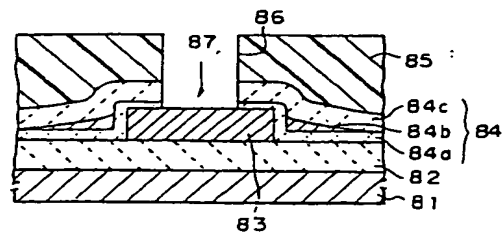


Fig. 4C

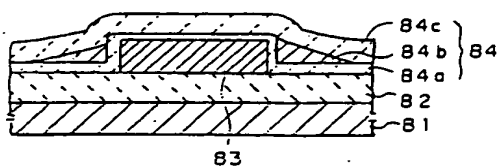


Fig. 4F

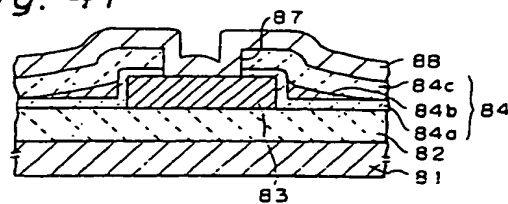


Fig. 5B

本発明

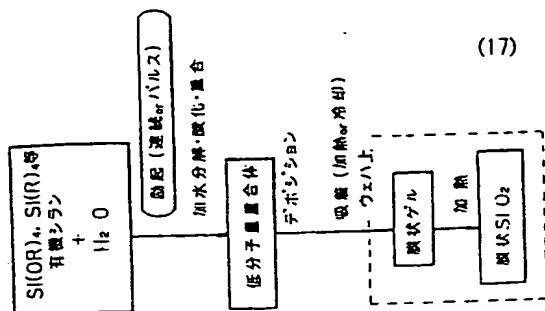


Fig. 5A

化学置合法 (SOG)

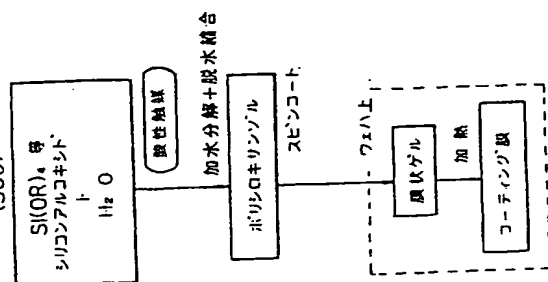


Fig. 6A

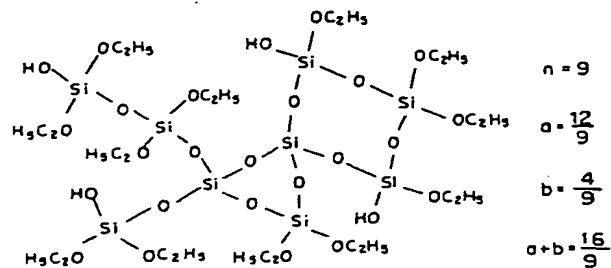
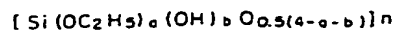


Fig. 6B

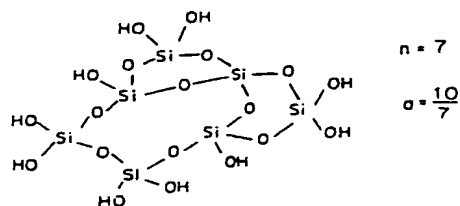
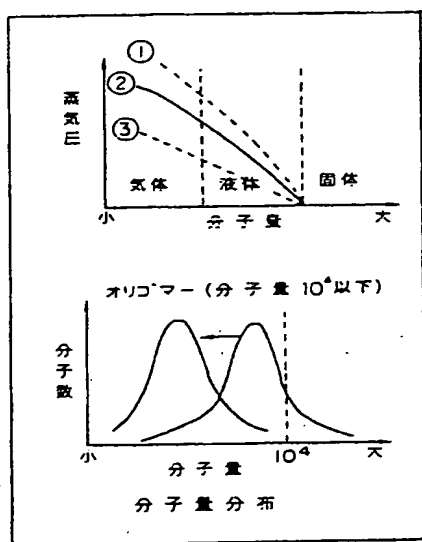


Fig. 7



※ 分子量分布は①>②>③である。

Fig. 8

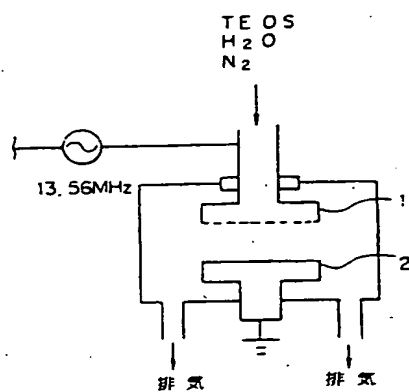


Fig. 9A

10 Torr

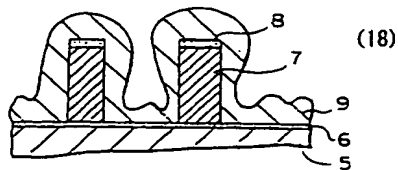


Fig. 9B

5 Torr

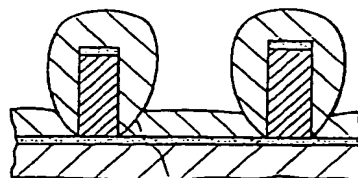


Fig. 9C

1 Torr

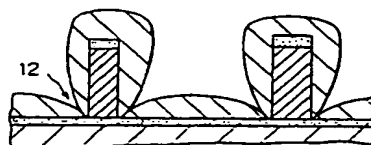


Fig. 9D

0.2 Torr

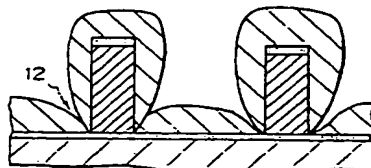


Fig. 10

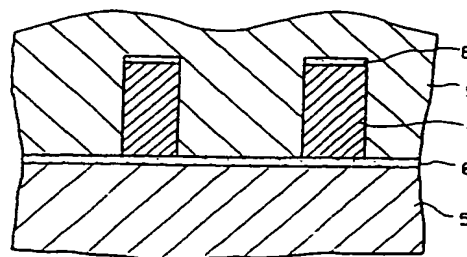


Fig. 11

Fig. 12

## &lt;プロセス条件&gt;

電圧: 10 Torr RF: 13.56 MHz パルス: 13.35 msec (75 Hz) デューティ: 30 %  
RF Power: 300 W (Pulse: 300 W x 30 %)  
電極間隔: 10 mm Total 流量: 375 sccm

RF 流量・流量比	R. T. (37°C)	
	Constant Wave	Pulse Wave (duty: 30%)
TEOS/H <sub>2</sub> O = 20 sccm / 300 sccm (1:15)	G. R.: 約 4000 Å/min 屈折率: 1.365 コメント: 固相デポ 白濁大	G. R.: 約 7000 Å/min 屈折率: 1.444 コメント: 固相デポ 白濁無し
TEOS/H <sub>2</sub> O = 30 sccm / 300 sccm (1:10)	G. R.: 約 12000 Å/min 屈折率: 1.409 コメント: 固相デポ 白濁中	G. R.: 約 11000 Å/min 屈折率: 1.400 コメント: 液相デポ 白濁無し
TEOS/H <sub>2</sub> O = 50 sccm / 300 sccm (1:6)	G. R.: 約 23000 Å/min 屈折率: 1.442 コメント: 液相デポ	G. R.: 約 17000 Å/min 屈折率: 1.498 コメント: 液相デポ
TEOS/H <sub>2</sub> O = 75 sccm / 300 sccm (1:4)	G. R.: 約 22000 Å/min 屈折率: 1.432 コメント: 液相デポ	G. R.: 約 8500 Å/min 屈折率: 1.444 コメント: 液相デポ
TEOS/H <sub>2</sub> O = 30 sccm / 300 sccm (1:2)	: 液相デポ	: 液相デポ

\* プロセス条件は他と異なる

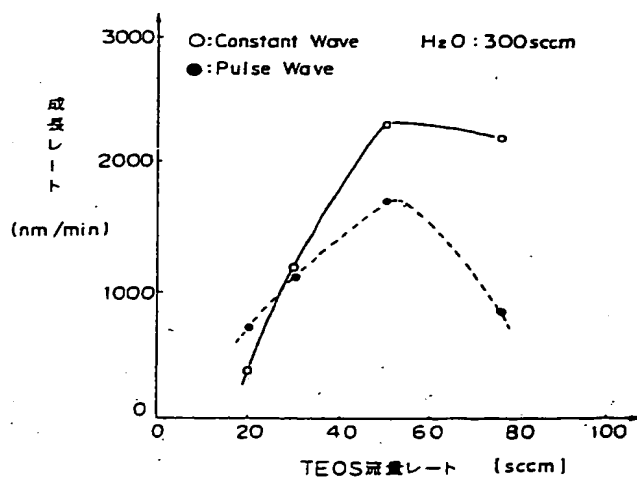


Fig. 13

(19)

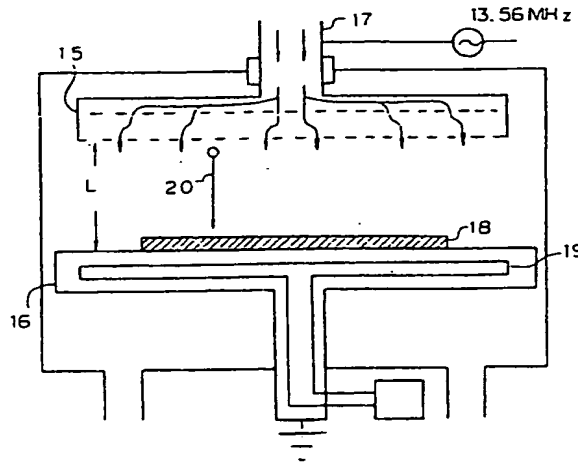


Fig. 14A

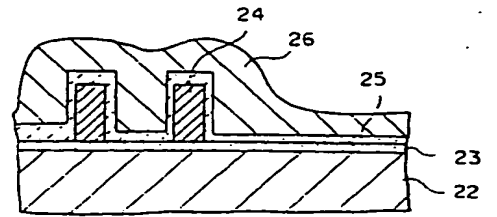


Fig. 14B

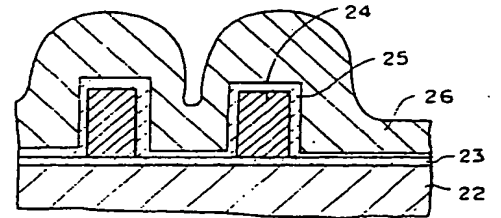


Fig. 15A

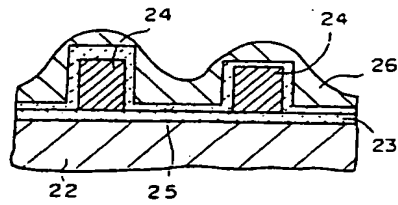


Fig. 16A

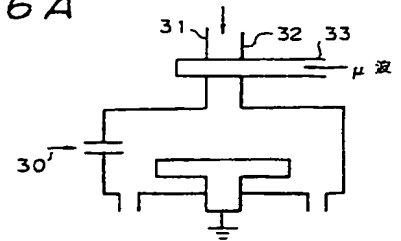


Fig. 15B

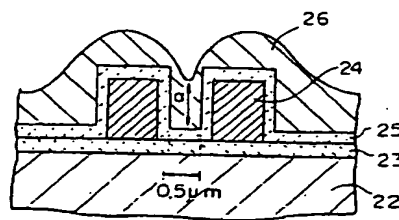


Fig. 16B

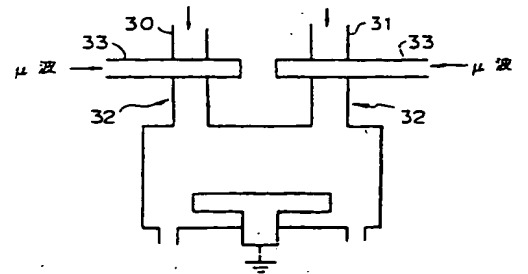


Fig. 17A

(20)

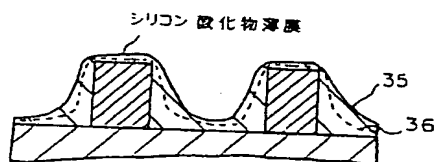


Fig. 17B

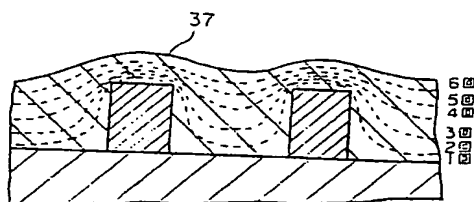


Fig. 18A

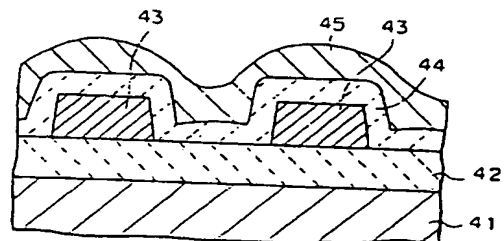


Fig. 18B

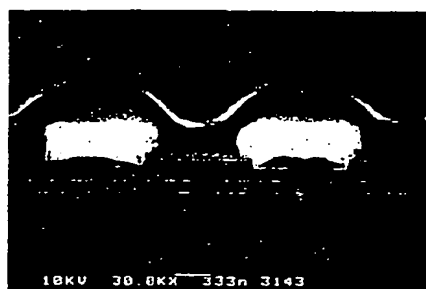


Fig. 18D



Fig. 18C

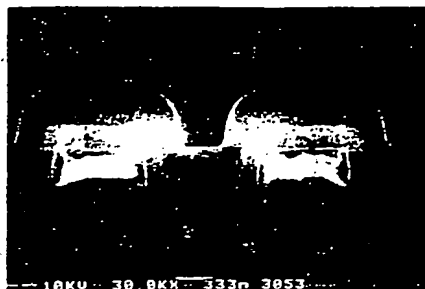


Fig. 18E

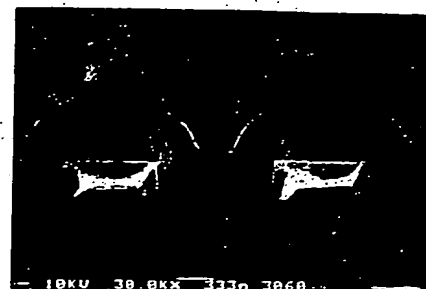
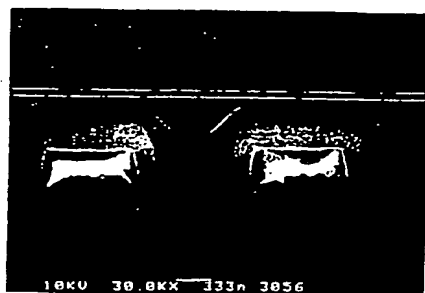


Fig. 18F



(21)

Fig. 19

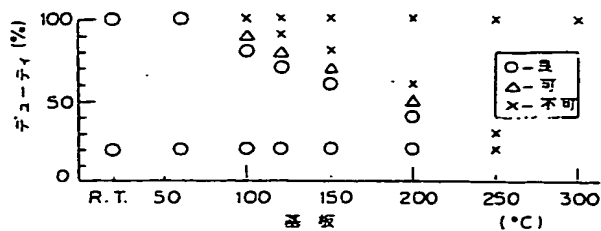


Fig. 20

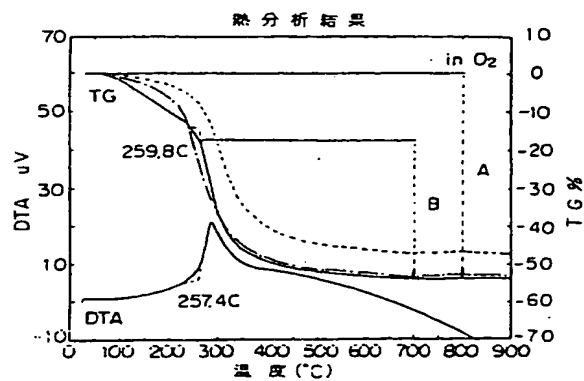


Fig. 21

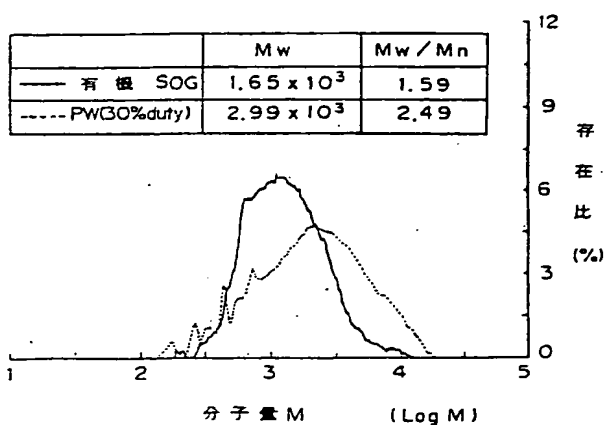


Fig. 22A

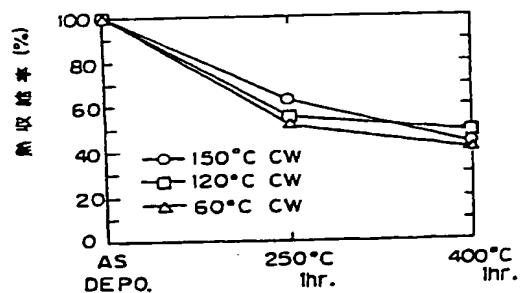


Fig. 22B

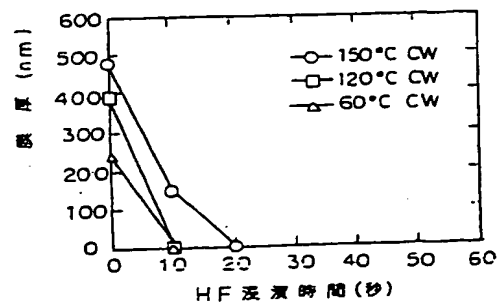


Fig. 23A

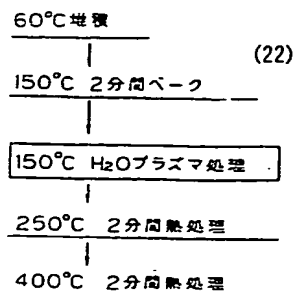


Fig. 23B

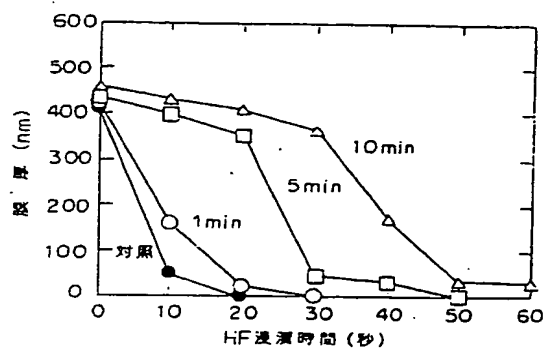


Fig. 24

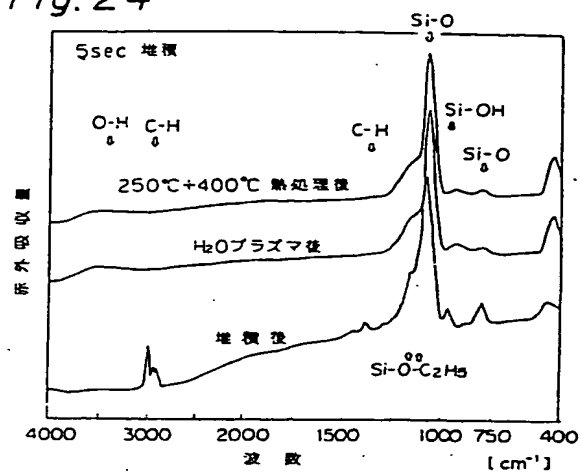


Fig. 25

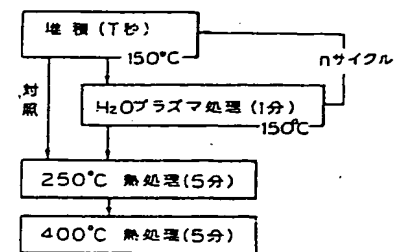


Fig. 27

Fig. 26

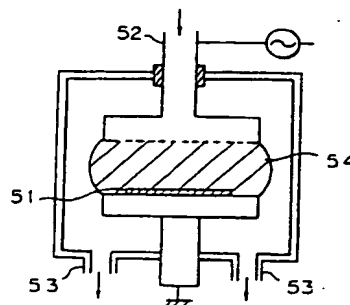
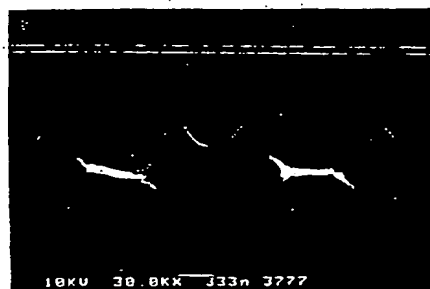




Fig. 28

(23)

Fig. 29

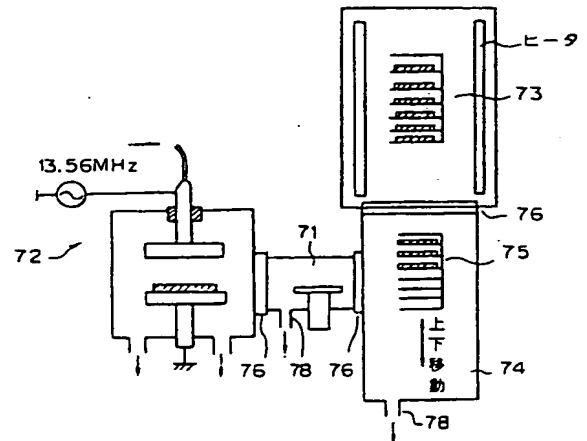
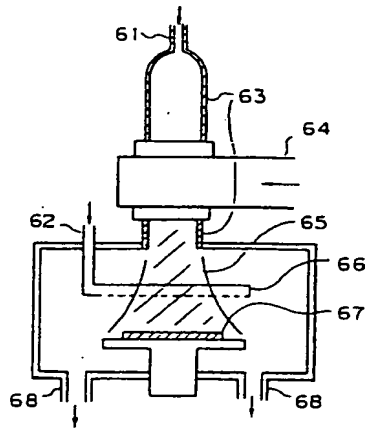


Fig. 30A

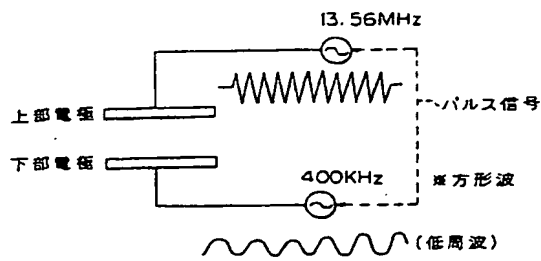


Fig. 30B

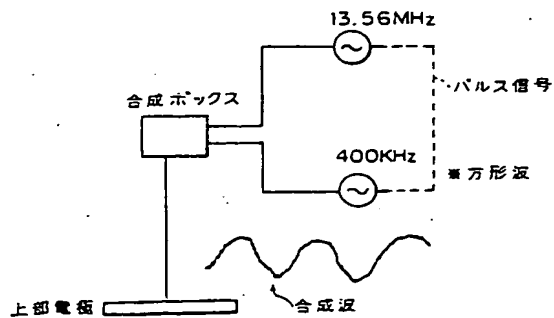
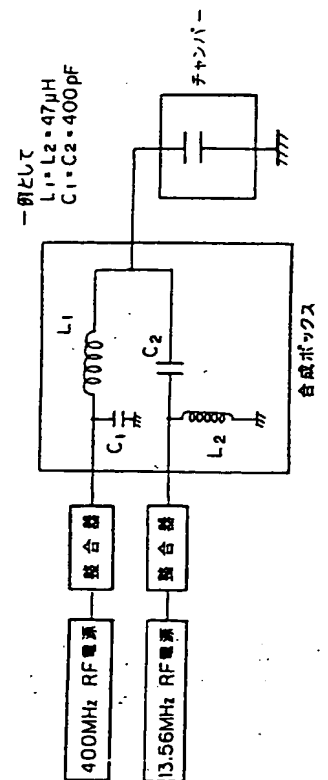


Fig. 31



参照符号の説明

(24)

- 1, 2…電極
- 5…Si基板
- 6…熱酸化膜
- 7…ポリシリコンパターン
- 8…CVD-SiO<sub>2</sub>膜
- 9…シリコン酸化物薄膜
- 11…不連続面
- 12…クラック
- 15…上部電極
- 16…下部電極
- 17…供給ガス管
- 18…ウエハ基板
- 19…ヒータ
- 22…シリコン基板
- 23…熱酸化膜
- 24…ポリシリコンパターン
- 25…プラズマCVD-SiO<sub>2</sub>膜
- 26…有機物含有シリコン酸化物薄膜
- 30…有機シラン導入口
- 31…H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>などの導入口
- 32…石英管
- 33…μ波管
- 35…有機物含有シリコン酸化物薄膜

- 42…BPSG膜
- 43…A1配線パターン
- 44…SiO<sub>2</sub>膜
- 51…ウエハ
- 52…ガス導入口
- 53…排気口
- 54…プラズマ領域
- 61…ガス導入口(H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, etc)
- 62…ガス導入口(TEOS, N<sub>2</sub>, etc)
- 63…石英部
- 64…μ波導波管
- 65…プラズマ領域
- 66…リング状石英シャワー
- 67…ウエハ
- 68…排気口
- 71…ロードロック室
- 72…成膜装置
- 73…アニール処理装置
- 74…ウエハ保管部
- 75…ウエハ支持部
- 76…ゲート
- 77…排気口
- 81…基板
- 82…絶縁膜
- 83…配線層

- 84…SiO<sub>2</sub>膜
- 85…レジストパターン
- 86…開口部
- 87…コンタクトホール
- 88…配線層
- 89…バグレ
- 90…コンタクト不良

国 際 調 査 報 告

国調調査PCT/JP91/01739

1. 発明の属する分野の分類	
国際特許分類 (IPC)	
Int. Cl. H01L21/312, 21/316, 21/90	
2. 国際調査を行った分野	
分類 部 号	分類 記 号
IPC	H01L21/312, 21/316, 21/90
3. 調査する技術に関する文献	
特許番号	発明の名称
A	JP, A, 2-262326 (株式会社 富士), 26. 10月, 1990 (26. 10. 90), 第2頁 (ファイラーなし)
A	JP, A, 2-78325 (エムサテック・エー・ビー・ア), 19. 3月, 1990 (19. 03. 90), 第2頁 (ファイラーなし)
A	JP, A, 54-94878 (株式会社 日立製作所), 26. 7月, 1979 (26. 07. 79), 第1頁 (ファイラーなし)
A	JP, A, 1-307247 (富士ゼロックス株式会社), 12. 12月, 1989 (12. 12. 89), 第1頁 (ファイラーなし)
4. 特 記 事 項	
特許番号を付して	国際調査報告の発出日
18. 03. 92	31.03.92
国 際 特 許 局 (ISA/JP)	特 許 審 査 官 小 林 明

国調PCT/ISA/210(2) (2) (1991年10月)